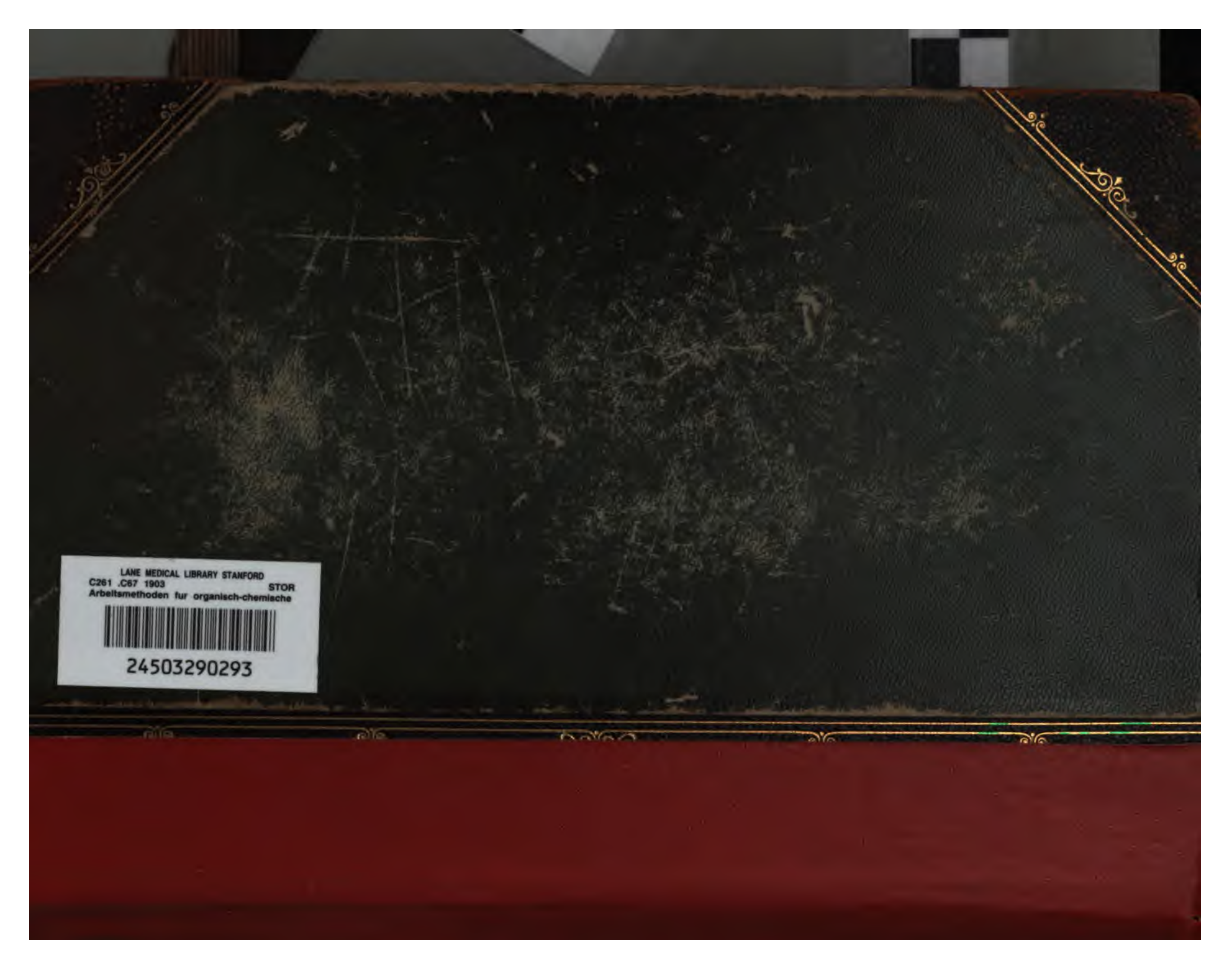

LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD
C261 .C67 1903 STOR
Arbeitsmethoden fur organisch-chemische
24503290293

ARBEITSMETHODEN

FÜR

ORGANISCH-CHEMISCHE LABORATORIEN.

DRITTE AUFLAGE.



Albert C. Crawford.

ARBEITSMETHODEN

FÜR

ORGANISCH-CHEMISCHE LABORATORIEN

EIN HANDBUCH

FÜR CHEMIKER, MEDIZINER UND PHARMAZEUTEN

VON

PROF. DR. LASSAR-COHN

KÖNIGSBERG I. PR.

DRITTE, VOLLSTÄNDIG UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

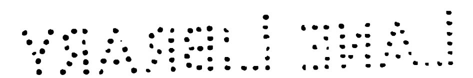
MIT 131 ABBILDUNGEN IM TEXT.

HAMBURG UND LEIPZIG

VERLAG VON LEOPOLD VOSS

1903.

Erste Auflage 1890.
Zweite Auflage 1893.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Vorwort zur ersten Auflage.

Während es nicht schwer ist, für präparatives Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie die nötige Anleitung und die geeignetsten Vorschriften, infolge der meist einfachen Operationen, selbst in kleineren Handbüchern zu finden, sieht man im Gegensatz dazu in den meisten Lehrbüchern der organischen Chemie die praktische Seite des Arbeitens recht stiefmütterlich behandelt; ja der Unbefangene mufs aus vielen von ihnen den Eindruck gewinnen, als ob der praktischen Ausführung der in den kompliziertesten Gleichungen angegebenen Umsetzungen meistens gar keine Schwierigkeiten entgegenstehen, die Ausbeuten an den nach der Gleichung zu erwartenden Körpern den sich theoretisch berechnenden gleichkommen.

Es kann in der Theorie kaum etwas Einfacheres geben, als die Darstellung von Estern — Säure und Alkohol geben unter Wasseraustritt einen Ester —, wer aber in der Praxis einen solchen darzustellen versucht, eine so einfache Umsetzung im Laboratorium ausführen will, findet sehr bald, dafs nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen es zu erreichen ist, dafs die Umsetzung zwischen diesen Körpern möglichst quantitativ in der von ihm gewünschten Weise verlaufe.

Dafs die organische Chemie die Aufgabe hat, ebensogut möglichst quantitativ zu arbeiten, wie die anorganische, ist eine allseitig anerkannte Forderung, und dafs es in vielen Fällen zu erreichen ist, beweisen die häufig fast quantitative Ausbeute liefernden Verfahren, nach welchen im grofsen organische Körper dargestellt werden.

Kann eine Reaktion in mehreren Richtungen zugleich verlaufen, z. B. gleichzeitig isomere Körper liefern, wie bei Verbindungen, deren Konstitution auf ringförmig gebundene Atomgruppen und Atome zurückgeführt wird, so ist natürlich die Summe dieser Isomeren als Ausbeute zu betrachten. Aber wie häufig kommt es vor, dafs Substanzen, von denen statt der theoretischen Menge nur wenige Prozente erhalten werden, ohne dafs bekannt geworden ist, wo vielleicht 90 % des Ausgangsmaterials geblieben sind, als das eigentliche Ergebnis der betreffenden Reaktion angesehen werden.

Es wird auch sehr oft gegen den Grundsatz verstofsen, die Körper womöglich in molekular berechneten Mengen aufeinander wirken zu lassen, um Nebenreaktionen möglichst auszuschliefsen. Wie alle Regeln hat aber auch diese ihre Ausnahmen, namentlich, wenn man sie in dem engen Sinne auffassen will, die molekularen Verhältnisse nicht über 1 : 1 bis etwa 1 : 4 berücksichtigen zu wollen. Wie sehr eine andere Auffassung eines Vorganges auf die schliefsliche Ausbeute an der gesuchten Verbindung von Einflufs sein kann, möge folgendes Beispiel beweisen.

ɪOFMANN[1] hatte konstatiert, daſs bei Einwirkung eines Überschusses ɾeingeistigem Ammoniak auf Äthylenchlorid, salzsaures Äthylendiamin ıngs nur in einer Ausbeute von etwa 5 % neben komplizierter zusammenten Basen erhalten wird, wenn die Einwirkung bei einer Temperatur 00—120° vor sich geht.

ꓘRAUT[2] fand bei Wiederaufnahme der Versuche ebenfalls, daſs bei ɾkung von $2^1/_2$—3 Mol. Ammoniak auf Äthylenchlorid sich nur unterıete Mengen von Äthylendiaminsalz bilden, während die Menge des ɜeitig gebildeten Salmiaks bis 73 % stieg. Nun kann nach ihm die ːzung nach folgenden drei Gleichungen zwischen den Ausgangsmaterialien fen:

$$C_2H_4Cl_2 + 2NH_3 = C_2H_4(NH_2.Cl)_2$$
$$2C_2H_4Cl_2 + 4NH_3 = C_4H_8(NH_2.Cl)_2 + 2NH_4Cl$$
$$3C_2H_4Cl_2 + 6NH_3 = C_6H_{12}(NH.Cl)_2 + 4NH_4Cl.$$

)a nun die Darstellung des salzsauren Äthylendiamins ohne Auftreten ɪalmiak verläuft, die des Diäthylendiamin- und Triäthylendiaminsalzes ɪie Bildung von 54,04 oder 72,05 % vom Äthylenchlorid an Salmiak ;t, ist offenbar unter den angegebenen Umständen das anfänglich ge- ı Äthylendiamin wenigstens groſsenteils weiter verändert worden.

ɩuſserdem hatte KRAUT noch beobachtet, daſs das aus Äthylenchlorid Mol. Ammoniak bei Gegenwart von Weingeist erzeugte Produkt nach Erkalten freie Äthylenbasen enthält, indem der Prozeſs teilweise nach leichung

$$C_2H_4Cl_2 + 4NH_3 = C_2H_4(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$$

ft. Der so gebildete Salmiak bleibt aber nur soweit erhalten, wie die wart des Weingeistes sein Auskrystallisieren bewirkt, im anderen Falle, ıei Anwendung von wässerigem Ammoniak, tritt bei Abdampfen seine ure wieder an die im Vergleich zum Ammoniak weniger flüchtige ɜnbase. Es giebt also eine erste Periode der Reaktion von Ammoniak thylenchlorid, in welcher freies Äthylendiamin und freies Ammoniak ɜinander vorhanden sind. Indem sie gleichzeitig auf noch unverändertes ɜnchlorid wirken, wird einerseits Äthylendiamin, andererseits Diäthylenı erzeugt. Je gröſser die Anzahl der Ammoniakmoleküle während der ı Reaktion ist, um so vorwiegender wird Äthylendiamin erhalten werden, ıehr wird die Bildung der komplizierteren Basen zurücktreten.

ꓘRAUT verwendete deshalb auf 1 Mol. Äthylenchlorid etwa 18 Mol. iges Ammoniak von 33 % Ammoniakgehalt, welche Mischung er fünf ɜn im Einschluſsrohr auf 115—120° erhitzte, und erhielt so 127,6 % Gewicht des Äthylenchlorids an salzsaurem Äthylendiamin gleich 95 % eoretisch möglichen Ausbeute.

n neuerer Zeit sind einige spezielle Werke erschienen, welche eine Zuɜnstellung aller der Methoden bringen, nach denen bestimmte Körper n gewonnen werden können. Aber auch sie begnügen sich groſsenteils ɜr Angabe der Umsetzungsgleichungen. Bei den zahlreichen Litteraturɜn, die sie enthalten, ist es allerdings für denjenigen, dem eine gröſsere

B. 4. 667. — [2] *Ann.* 212. 251.

Bibliothek zur Verfügung steht, nicht schwer, sich an Ort und Stelle darüber zu informieren, wie in dem betreffenden Falle zu verfahren ist. Im vorliegenden Werke sollen dagegen im speziellen Teile ohne Rücksicht auf die zur Verwendung kommenden Substanzen einmal diejenigen Verfahren im Zusammenhang dargelegt werden, nach denen man die Reaktionen allgemeiner Art, wie das Sublimieren, Nitrieren, Reduzieren, Sulfonieren an Körpern irgend welcher Art ausführen kann.

Es wird — teilweise an Beispielen, die für den Zweck nicht zu entbehren sind — gezeigt werden, wie der eine oder der andere die Schwierigkeiten eines Spezialfalles überwunden hat. Natürlich ist es nicht möglich, alle angewandten Verfahren wiederzugeben, eine gewisse Auswahl ist aus leicht verständlichen Gründen nötig, und sind im folgenden die Methoden der deutschen und ausländischen Litteratur, soweit mir dieselbe zugänglich und verständlich war, zusammengestellt.

Unerschöpflich, wie das Gebiet der Chemie selbst, ist auch die Art und Weise, nach welcher man arbeiten kann, und es ist durchaus unmöglich, das Thema ganz erschöpfend zu behandeln, bringt ja jeder Tag neue Verfahren. Doch soll für diejenigen, die nicht Gelegenheit gehabt haben oder haben, ausführlichere Litteraturstudien zu machen, zusammengestellt werden, was sich zur Zeit etwa in ihr an zerstreut und regellos aufgespeicherten Schätzen der Erfahrung für praktische Ausführung von Arbeiten aus dem Gebiete der organischen Chemie findet. Mancher, der z. B. mit Zinn und Salzsäure und ähnlichem alle seine Reduktionen durchzuführen sucht, wird vielleicht im folgenden öfters eine für seine Zwecke geeignetere Methode finden, oder auf sie durch ein in einem ähnlichen Falle angewendetes Verfahren hingeleitet werden. Wirkt das Buch anregend und trägt dazu bei, den Fachgenossen das Arbeiten zu erleichtern, so ist der Zweck desselben erreicht.

Königsberg i./Pr., im Mai 1890.

Der Verfasser.

Vorwort zur dritten Auflage.

ich vor fast 20 Jahren den Entschlufs fafste, die Arbeitsmethoden
ben, bedurfte es jahrelanger Überlegung zur Auffindung des Weges,
sich das Material in übersichtliche Form bringen liefs. Die vor-
dritte Auflage hat wiederum bedeutende Abänderungen gegenüber
en zur Erhöhung der Übersichtlichkeit erfahren. Weiter haben zahl-
zwischen erschienene Arbeiten und das ausgiebige Heranziehen der
eratur den Umfang des Buches sehr vergröfsert. Hinsichtlich der
ethoden ist die Patentlitteratur von ganz besonderem Werte für die
aftlichen Laboratorien, weil zahlreiche in diesen in einem Einzelfalle
Verfahren zu allgemeiner Brauchbarkeit erst in der Technik haben
itet werden können. Ich hoffe, aus den vielen Einzelangaben all-
manches Gemeinschaftliche herauszuschälen, wozu sich Anfänge bereits
ise im Buche finden.

Hilfe der Inhaltsverzeichnisse jedes einzelnen Abschnittes ist das Auf-
n geeigneten Arbeitsmethoden gegen früher sehr erleichtert, zum Teil
erst ermöglicht. Man kann nunmehr bei der beabsichtigten Ver-
eines Materials, abgesehen von den allgemeinen Angaben, im be-
Inhaltsverzeichnis meist eine oder mehrere ähnliche Verbindungen
hen, und die auf diese letzteren angewandten Methoden sinngemäfs
.

Ratschläge zur Verbesserung des Buches und Zusendung von
drücken mit neuen oder verbesserten Arbeitsmethoden werde ich
kbar sein.

der ersten Auflage ist eine französische, von der zweiten eine eng-
ersetzung erschienen.

igsberg i./Pr., im April 1903.

Der Verfasser.

Inhaltsübersicht.

Allgemeiner Teil.

Seite

Ausschütteln 3
Der Scheidetrichter und sein Ersatz S. 3. — Schüttelmaschinen S. 5. — Die zum Ausschütteln dienenden Agentien und die Behandlung der auszuschüttelnden Flüssigkeiten und Massen S. 6. — Ausschütteln emulgierender Flüssigkeiten S. 8. — Ausschütteln warmer Flüssigkeiten S. 9. — Weitere allgemeine Mitteilungen S. 10. — Beschaffenheit und Verhalten von zum Ausschütteln verwendeten Flüssigkeiten S. 12. — Extrahieren von Flüssigkeiten unter Verwendung von Rückflufskühlern nebst Abdichten der Apparate S. 14.

Bäder 17
Wasserbäder S. 17. — Ölbäder und Metallbäder S. 19. — Trockene Bäder S. 20.

Destillation 20
Die einfache Destillation nebst Kühlvorrichtungen S. 20. — Fraktionierte Destillation S. 23. — Thermometer S. 24. — Fraktionierte Destillation mit Kolonnenaufsätzen (Sicderöhren) S. 28. — Rückflufskühler S. 33. — Destillation im Wasserdampfstrom S. 36. — Destillation mit überhitztem Wasserdampf S. 37. — Fraktionierte Destillation im Wasserdampfstrom S. 40. — Destillation in einem Strom von Alkohol- oder Ätherdampf S. 40. — Trockene Destillation S. 40. — Verhalten von Salzen bei der trockenen Destillation S. 44. — Destillation im luftverdünnten oder luftleeren Raume S. 47. — Die Luftpumpen S. 48. — Sicherheitsvorrichtungen S. 51. — Manometer (Vakuummeter) S. 52. — Destillationskolben S. 54. — Die Vorlagen S. 56. — Fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raume S. 57. — Abhaltung der Feuchtigkeit S. 61. — Die Tiefe des Minderdrucks während der Destillation nach Regulirung des Vakuums S. 61. — Destillation beim Vakuum des Kathodenlichts S. 62. — Destillation unter Überdruck S. 65.

Dialyse 67

Durchleiten von Dämpfen durch glühende Röhren 69

Einschlufsröhren 72
Vermeiden übermäfsigen, sowie Erhöhung des Drucks S. 73. — Bestimmung des Drucks S. 74. — Versuchsanstellung im kleinen S. 75. — Wiederöffnen der Röhren S. 75. — Auffangen entweichender Gase S. 77. — Entleeren der Röhren S. 77. — Erhitzen der Röhren S. 78. — Die Entwicklung von Chlorgas und Ammoniakgas im Einschlufsrohr S. 79. — Umgehen des Gebrauchs der Einschlufsröhren S. 83. — Methoden zum Vermeiden des Platzens von Einschlufsröhren S. 83.

Entfärben und Klären von Flüssigkeiten 89
Entfärben durch Tierkohle S. 89. — Anziehungskraft der Kohle für Substanzen aller Art S. 90. — Schweflige Säure S. 90. — Entfärben durch Fällungsmittel S. 91. — Das Klären von Flüssigkeiten S. 93. — Kieselgur S. 93.

Filtrieren und Abpressen von Niederschlägen 95
Das Abhebern S. 95. — Die Trichter S. 95. — Filtration unter Minderdruck

. 96. — Heifswasser und Heifsdampftrichter S. 98. — Eistrichter S. 100. — 'apier-, Glaswolle- und Asbestfilter S. 100. — Kolieren S. 101. — Auswaschen er Niederschläge S. 102. — Das Abpressen der Niederschläge S. 103. —

allisation (Aussalzen) 104

)ie Lösungsmittel S. 105. — Auswahl der Lösungsmittel S. 106. — Näheres ber einzelne Krystallisationsmittel. Wasser, Salzsäure, Schwefelsäure S. 106. — ceton, Äther S. 107. — Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol S. 109. — Benol, Chloroform, Eisessig S. 115. — Naphtalin, Nitrobenzol, Petroläther . 117. — Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Toluol S. 119. — Ameisensäure, thylbenzoat, Epichlorhydrin S. 119. — Schweflige Säure S. 120. — Ge-innung der Krystalle aus den Lösungen und Mutterlaugen, sowie das Umrystallisieren S. 127. — Krystallisation nahestehender Derivate S. 131. — ussalzen S. 133.

ıgs- und Verdünnungsmittel 135

rt des Lösungsmittels S. 136. — Menge des Lösungsmittels S. 141. — Lö-ungen anorganischer und organischer Alkalisalze als Lösungsmittel S. 141. — Veitere Extraktionsmittel S. 143. — Organische Lösungsmittel und anrganische Körper S. 145.

kulargewichtsbestimmungen 147

)ie Grundlagen der drei Methoden S. 148. — Anwendung der Methoden S. 149. – Methode von A. W. Hofmann zur Gasdichtebestimmung im luftverdünnten laume S. 149. — Methode von Viktor Meyer zur Gasdichtebestimmung urch Luftverdrängung S. 151. — Methoden von Beckmann zur Molekular-ewichtsbestimmung nach der Gefriermethode und nach der Siedemethode . 153. — Das Thermometer S. 153. — Molekulargewichtsbestimmung durch efrierpunktserniedrigung S. 156. — Molekulargewichtsbestimmung durch iedepunktserhöhung nach Beckmann S. 164. — Einrichtung und Beschickung ines für die Methode geeigneten Apparates S. 165. — Neuere Form des pparats S. 169. — Siederohr und Rückflufs S. 171. — Apparat mit Luft-antel S. 173. — Beschreibung des Siedeapparats S. 174. — Füllung des pparats, Heizung, Einführung von Lösungsmittel und Substanz S. 175. — onstanz der Temperatur und Beschaffenheit des Lösungsmittels S. 176.

elzpunktbestimmung 180

rundlagen der Methoden S. 180. — Apparate zur Schmelzpunktbestimmung m Kapillarröhrchen S. 181. — Korrektur der Thermometer S. 181. — 'üllungsmaterial der Bäder S. 184. — Der eigentliche Schmelzpunkt S. 184. —)as Allgemeinverhalten der Substanzen beim Schmelzen S. 185. — Schmelzunktbestimmungen von hochschmelzenden und sogenannten unschmelzaren Verbindungen S. 187.

punktbestimmung kleiner Flüssigkeitsmengen 190

lethode von Siwoloboff S. 190. — Methode von Schleiermacher S. 191.

mation 196

infachste Formen der Sublimation S. 196. — Sublimation unter Durchleiten ines Gasstromes S. 197. — Apparate mit Wasserkühlung S. 198. — Subliation im luftverdünnten Raum S. 199. — Sublimation beim Vakuum des athodenlichts S. 200.

inderung des Siedeverzugs und Überschäumens von Flüssigkeiten . . 201

knen fester Körper, sowie Vakuumkonzentration und Entwässern von 'lüssigkeiten nebst Trocknung von Gasen und Trennung von Gasgemischen 203

xsiccatoren S. 204. — Vakuumexsiccatoren S. 206. — Eindampfen im Vakuum . 206. — Verhalten der zu trocknenden Substanzen S. 209. — Entwässern on Flüssigkeiten S. 210. — Spezielles über die Entwässerungsmittel S. 211. — ntfernen des Wasserdampfs sowie einzelner Gase aus Gemischen S. 212.

Spezieller Teil.

Seit

Acylieren, Benzenylieren, Oximieren u. s. w. 21
Acylieren S. 221. — Acylieren in Gegenwart von Pyridin S. 222. — Acylieren in Gegenwart von Kaliumkarbonat und Natriumäthylat S. 226. — Acetylieren S. 228. — Essigsäureanhydrid S. 228. — Eisessig und Essigsäure S. 232. — Thioessigsäure S. 232. — Acetylchlorid S. 233. — Bestimmung der Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen S. 234. — Benzoylieren S. 234. — Benzoylchlorid S. 234. — Nitrobenzoylchlorid S. 238. — Benzoesäureanhydrid S. 238. — Benzolsulfochlorid S. 239. — Toluolsulfochlorid S. 241. — Formylieren S. 241. — Laktylieren S. 241. — Allgemeines über die Darstellung diacylierter Verbindungen aus Amiden S. 242. — Benzal- und Benzylidenverbindungen S. 244. — Benzalverbindungen S. 244. — Benzylidenverbindungen S. 246. — Säuren und Dinitrochlorbenzol S. 247. — Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin u. s. w. S. 248. — Hydroxylaminderivate, Oxime S. 248. — Semikarbazidderivate, Semikarbazone S. 250. — Semioxamazid S. 253. — Amidoguanidinderivate S. 254. — Phenylhydrazin (Hydrazone). (Bromphenylhydrazin, Parahydrazinodiphenyl.) S. 254. — Bromphenylhydrazin S. 257. — p-Hydrazinodiphenyl S. 257. — Nahestehende Derivate von Kohlenwasserstoffen und Phenolen mit Pikrinsäure u. s. w. S. 258. — Pikrinsäure S. 258. — Styphninsäure S. 259.

Alkali-Schmelzen 261
Schmelzapparate S. 262. — Allgemeines über den Verlauf des Prozesses S. 263. — Oxydations- und Reduktionswirkung in der Schmelze S. 264. — Verwendung von Lauge an Stelle festen Alkalis S. 266. — Ätzkali- und Ätznatronwirkungen S. 267. — Partielles Verschmelzen S. 269. — Verschmelzen von Amidosäuren S. 272. — Verschmelzen von Nitroverbindungen S. 277. — Verschmelzen halogensubstituierter Verbindungen S. 277. — Wirkung der Fäulnis S. 278.

Bromieren 280
Die Beschaffenheit des Broms S. 281. — Anwendungsweisen des Broms S. 282. — Abwägen von Brom. (Verhalten gegen Kautschuk.) Entfernung von überschüssig zugesetztem Brom aus Reaktionsgemischen. Entfernung von Bromwasserstoffsäure aus Reaktionsgemischen S. 283. — Einwirkung flüssigen Broms S. 285. — Brom in Dampfform S. 287. — Bromwasser S. 289. — Brom in Lösungsmitteln S. 291. — Verschiedenheit der Erfolge je nach den angewandten Lösungsmitteln S. 294. — Brom in statu nascendi S. 295. — Addition von Brom an ungesättigte Verbindungen S. 297. — Bromierung nahestehender Derivate S. 301. — Bromieren in Gegenwart von Bromüberträgern S. 303. — Aluminiumbromid, Aluminiumchlorid S. 304. — Eisen, Eisenbromid, Eisenchlorid S. 304. — Jod S. 306. — Schwefel, Schwefelsäure S. 306. — Zinkchlorid S. 308. — Weitere Bromierungsmittel S. 308. — Bromkalk S. 308. — Bromkupfer S. 309. — Bromphosphor S. 310. — Brom und Phosphor S. 310. — Phosphorpentabromid S. 315. — Phosphortribromid S. 317. — Phosphorchlorobromid S. 319. — Bromwasserstoffsäure S. 319. — Kalium-(Natrium-)Hypobromit S. 321. — Einführung von Brom an die Stelle von Chlor und Jod S. 323. — Das abweichende Verhalten von Chlor und Brom bei Substitutionen S. 324.

Chlorieren 326
Darstellung des Chlorgases S. 327. — Anwendungsweisen des Chlors S. 329. — Abwägen des Chlors. Entfernen von überschüssig zugesetztem Chlor S. 329. — Entfernen der Chlorwasserstoffsäure S. 331. — Einwirkung von Chlorgas S. 332. — Chlorieren in Gegenwart von Chlorüberträgern S. 344. — Antimon-

Seite

entachlorid S. 345. — Eisen, Eisenchlorid S. 346. — Jod S. 347. — chwefel S. 347. — Phosphorpentachlorid S. 347. — Zinkchlorid. Zinn S. 348. — Weitere Chlorierungsmittel S. 349. — Acetylchlorid S. 349. — ntimonpentachlorid S. 349. — Chlorige Säure S. 352. — Chlorkalk und Jnterchlorige Säure. (Substitutions- und Additionsprodukte) S. 352. — hromoxychlorid. Cyanurchlorid S. 357. — Kupferchlorür. (Kupferpulver) S. 358. — Phosgen S. 362. — Phosphorxychlorid S. 362. — Phosphorpentachlorid S. 364. — Phosphortrichlorid S. 377. — Salzsäure S. 377. — Schwefelchlorür S. 380. — Schwefeltetrachlorid S. 381. — Sulfurylchlorid S. 382. — ulfuryloxychlorid S. 383. — Thionylchlorid S. 385. — Einführung von Chlor an die Stelle von Brom und Jod S. 386.

ren 388

Das Allgemeinverhalten des Jods bei Jodierungen S. 389. — Entfernen eines Überschusses von Jod S. 390. — Die für Jodierungen verwendeten Lösungs- und Oxydationsmittel S. 390. — Bleioxyd S. 391. — Jodsäure S. 391. — Quecksilberoxyd S. 392. — Salpetersäure S. 393. — Schwefelsäure S. 393. — Jodieren in neutralen und alkalischen Lösungen S. 395. — Jodieren in saurer Lösung S. 397. — Jodieren in Gegenwart von Boraxlösung S. 397. — Anwendung von Jod in statu nascendi S. 397. — Jodierung mittels Addition von Jod an ungesättigte Verbindungen S. 400. — Jodieren in Gegenwart von Jodüberträgern (?) S. 404. — Aluminiumjodid. Eisenchlorid. Eisenjodür S. 405. — Phosphor S. 405. — Weitere Jodierungsmittel S. 409. — Chlorjod S. 409. — Kupferjodür. (Kupferpulver) S. 410. — Jodphosphonium S. 410. — Jodsäure S. 411. — Jodstickstoff S. 411. — Jodwasserstoffsäure S. 412. — Unterjodige Säure S. 415. — Einführung von Jod an die Stelle von Brom und Chlor S. 415. — Aluminiumjodid. Bortrijodid. Calciumjodid S. 416. — Kaliumjodid S. 416. — Natriumjodid S. 417. — Jodwasserstoffsäure S. 418. — Wiedergewinnung von Jod aus Rückständen S. 418.

rieren 420

Chromhyperfluorid S. 421. — Fluorsilber S. 421. — Fluorwasserstoffsäure S. 422. — Flußsaures Kalium S. 425.

Austauschbarkeit der Halogene in den Verbindungen und die Darstellung gemischt halogenisierter Körper 425

Die Austauschbarkeit der Halogene und ihr verschiedenes Verhalten auch e nach den homologen Resten, mit denen sie verbunden sind S. 426. — Brom- und chlorhaltige Verbindungen S. 430. — Brom- und jodhaltige Verbindungen S. 432. — Chlor- und jodhaltige Verbindungen S. 433.

tellung von Salzen und Alkaloiden nebst der Zerlegung der Salze in Säuren und Basen u. s. w. 437

Überführung organischer Säuren in Salze mit anorganischen und organischen Basen sowie Reindarstellung von Säuren mit Hilfe von Salzen S. 437. — Das Verhalten organischer Säuren- und Salzlösungen gegenüber Farbstofflösungen S. 439. — Gewinnung der Säuren aus Salzlösungen S. 440. — Abscheidung von Säuren aus Lösungen in Form unlöslicher Verbindungen S. 442. — Verhalten einzelner Säuren in besonderen Fällen S. 443. — Überführung organischer Basen in Salze mit anorganischen und organischen Säuren und Reindarstellung von Basen auf diesem Wege S. 444. — Gewinnung von Basen aus Salzlösungen S. 446. — Abscheidung von Basen und Alkaloiden in unlöslicher Form S. 449. — Phosphormolybdänsäure. Phosphorwolframsäure. Silicowolframsäure S. 449. — Ferrocyanwasserstoffsäure. Ferricyanwasserstoffsäure S. 451. — Rhodanwasserstoffsäure S. 451. — Verbindungen von Basen und Alkaloiden mit Salzen S. 452. — Verhalten und Analyse der Salze. Löslichkeit und Abscheidung der Salze aus ihren

Seite

Lösungen S. 453. — Bestimmung der Löslichkeit von Salzen S. 454. — Bestimmung des Krystallwassergehalts von Salzen S. 456. — Salze und Doppelsalze mit anorganischen Basen und die quantitative Bestimmung der Base in ihnen S. 456. — Aluminiumsalze S. 457. — Ammoniumsalze S. 458. — Antimonsalze S. 459. — Bleisalze S. 459. — Bariumsalze S. 460. — Calciumsalz S. 463. — Cadmiumsalze S. 464. — Chromsalze S. 465. — Eisensalze S. 465. — Goldsalze S. 466. — Kaliumsalze S. 468. — Kobaltsalze S. 471. — Kupfersalze S. 471. — Lithiumsalze S. 473. — Magnesiumsalze S. 474. — Mangansalze S. 474. — Natriumsalze S. 475. — Nickelsalze S. 479. — Palladiumsalze S. 479. — Platinsalze S. 479. — Quecksilbersalze S. 483. — Silbersalze S. 483. — Strontiumsalze S. 485. — Thalliumsalze S. 485. — Uransalze S. 485. — Wismutsalze S. 485. — Zinksalze S. 486. — Zinnsalze S. 487. — Darstellung von Alkaloiden S. 488.

Diazotieren 495

Diazotieren aromatischer Körper S. 497. — Salpetrige Säure S. 500. — Natriumnitrit S. 503. — Weitere Diazotierungsmethoden S. 505. — Verfahren für schwieriger zu diazotierende Amidoverbindungen S. 506. — Verhalten nitrierter Amine und nitrierter Diamine S. 506. — Verhalten von Diaminen und Benzidin S. 509. — Darstellung fester Diazosalze S. 512. — Amylnitrit S. 513. — Sulfosaure Diazosalze S. 515. — Nitrosulfosaure Diazosalze S. 516. — Diazotieren in Gegenwart von überschüssiger Säure S. 517. — Disulfosaure Diazosalze S. 518. — Diazotripelsalze S. 519. — Diazotieren mit in konzentrierter Schwefelsäure gelöstem salpetrigsaurem Gas S. 520. — Diazotieren aliphatischer Amidoverbindungen S. 521.

Estergewinnung und Ätherifizierung der Phenole 524

Allgemeinverhalten der Ester S. 526. — Estergewinnung aus Säure und Alkohol S. 527. — Estergewinnung aus Säureanhydriden und Alkohol oder Alkoholat S. 528. — Estergewinnung aus Säurechloriden und Alkohol oder Alkoholat S. 530. — Estergewinnung mittels wasserentziehender Mittel S. 537. — Umsetzung von Salzen mit halogenisierten Kohlenwasserstoffen, ätherschwefelsauren Salzen, Ätherphosphorsäure und Dimethylsulfat S. 556. — Ätherschwefelsaure Salze S. 565. — Ätherphosphorsäure S. 565. — Dimethylsulfat S. 566. — Ester anorganischer Säuren S. 569. — Schlußbemerkungen S. 576.

Kondensation 578

Kondensationsmittel S. 583. — Verstärkung der Wirkung der Kondensationsmittel S. 584. — Acetylchlorid S. 586. — Aluminium und Aluminiumamalgam S. 586. — Aluminiumchlorid S. 587. — Ameisensäure S. 605. — Ammoniak S. 606. — Ammoniumvanadinat S. 608. — Antimontrichlorid S. 609. — Bariumhydroxyd S. 609. — Benzotrichlorid S. 610. — Blausäure S. 610. — Borsäure S. 610. — Calciumchlorid S. 612. — Chlorkohlenoxyd S. 613. — Diäthylamin S. 613. — Eisen S. 617. — Eisenchlorid S. 619. — Eisessig S. 622. — Essigsäureanhydrid S. 623. — Fluorbor S. 625. — Kalium S. 625. — Kaliumacetat S. 626. — Kaliumbisulfat S. 627. — Kaliumcyanid S. 628. — Kaliumhydroxyd S. 629. — Kaliumkarbonat S. 632. — Kalkmilch S. 634. — Magnesiumchlorid S. 634. — Kupfer S. 635. — Kupferchlorür S. 635. — Natrium S. 637. — Natriumamalgam S. 639. — Natriumacetat S. 639. — Natriumäthylat S. 643. — Natriumhydroxyd S. 648. — Natriumkarbonat S. 655. — Natriummethylat S. 655. — Natronkalk S. 656. — Oxalsäure S. 656. — Perchlorameisensäureester S. 658. — Phosphoroxychlorid S. 659. — Phosphorpentachlorid S. 662. — Phosphorsäureanhydrid S. 662. — Phosphortrichlorid S. 664. — Pyridin S. 664. — Salzsäure S. 664. — Schwefel S. 676. — Schwefelsäure S. 677. — Silber S. 693. — Thionyl-

Seite

hlorid S. 695. — Zink S. 695. — Zinkchlorid S. 697. — Zinkoxyd S. 708. — inkstaub S. 709. — Zinntetrachlorid S. 710.

eren 717

itrieren aromatischer Körper aufser Amidokörpern S. 724. — Nitrieren ahestehender Derivate S. 746. — Salpeter und Schwefelsäure S. 750. — alpetrige Säure S. 756. — Nitrieren mit Dämpfen von Salpetersäure-nhydrid (?) S. 758. — Nitrieren durch Oxydation von Nitrosokörpern . 758. — Nitrieren von Aminbasen S. 759. — Nitrieren acylierter, ben-enylierter u. s. w. sowie alkylierter Amidoderivate S. 770. — Verhalten er Diazokörper gegen Salpetersäure und salpetrige Säure S. 783. — itrieren aliphatischer Körper S. 785.

ieren 791

nwendung von Lösungsmitteln S. 791. — Allgemeines über Oxydations-irkungen S. 792. — Ammoniumpersulfat S. 798. — Amylnitrit S. 799. — rsensäure S. 800. — Azobenzol S. 803. — Bariumpermanganat S. 803. — ariumsuperoxyd S. 804. — Bleinitrat S. 805. — Bleioxyd S. 805. — Blei-uperoxyd S. 806. — Braunstein S. 810. — Brom S. 822. — Bromsäure . 828. — Chlor S. 828. — Chloranil S. 829. — Chlorjod S. 830. — Chlor-alk S. 831. — Chlorsäure S. 832. — Chromsäure S. 832. — Chromyl-hlorid S. 836. — Eisenacetat S. 838. — Eisenchlorid S. 839. — Eisen-xydhydrat S. 843. — Eisenoxydsulfat S. 843. — Hydroxylamin S. 844. — od S. 844. — Kaliumchlorat S. 845. — Kaliumferricyanid S. 846. — aliumhydroxyd S. 850. — Kaliumjodat S. 851. — Kaliummanganat S. 851. — aliumperchlorat S. 853. — Kaliumperkarbonat S. 854. — Kaliumpermanganat . 854. — Kaliumpersulfat S. 870. — Kaliumpyrochromat S. 872. — Kupfer-cetat S. 875. — Kupferlösung, alkalische S. 876. — Kupferchlorid S. 878. — upferoxyd S. 878. — Kupfersulfat S. 879. — Kupfersuperoxyd S. 880. — uft und Sauerstoff S. 881. — Natriumhypobromit S. 886. — Natrium-ypochlorit S. 887. — Natriumpyrochromat S. 892. — Natriumsuperchromat . 895. — Natriumsuperoxyd S. 895. — Natronkalk S. 896. — Nitrobenzol nd andere Nitrokörper S. 897. — Ozon S. 900. — Platinchlorid S. 901. — uecksilberacetat S. 901. — Quecksilberchlorid S. 903. — Quecksilbernitrat . 903. — Quecksilberoxyd S. 903. — Salpetersäure S. 905. — Salpetrige äure S. 912. — Schwefelsäure S. 914. — Silberacetat S. 926. — Silbernitrat . 926. — Silberoxyd S. 926. — Silbersulfat S. 928. — Silbersuperoxyd . 928. — Stickstofftetroxyd S. 928. — Sulfomonopersäure S. 929. — Wasser-toffsuperoxyd S. 932. — Zinkpermanganat S. 936. — Zinnchlorid S. 936.

zieren 942

lkoholische Kalilauge S. 942. — Aluminium und Aluminiumamalgam . 945. — Ameisensäure S. 950. — Arsenige Säure S. 950. — Blei S. 952. — hromoxydul S. 953. — Eisen S. 953. — Eisensalze S. 961. — Formaldehyd . 965. — Hydroxylamin S. 965. — Jodphosphor S. 966. — Jodwasserstoff-äure S. 966. — Kupfer S. 974. — Lävulinsäure S. 974. — Magnesium . 974. — Natrium S. 974. — Natriumamalgam S. 988. — Natriumhydro-ulfit S. 1000. — Natriummethylat S. 1001. — Oxalsäure S. 1002. — alladiumwasserstoff S. 1003. — Phenylhydrazin S. 1005. — Phosphor . 1008. — Phosphorige Säure S. 1009. — Phosphorpentasulfid S. 1010. — hosphortrisulfid S. 1010. — Schwefel S. 1011. — Schwefelsesquioxyd . 1012. — Schwefelwasserstoff S. 1015. — Schweflige Säure S. 1023. — raubenzucker S. 1026. — Zink S. 1028. — Zinkamalgam S. 1031. — inkstaub S. 1031. — Zinn S. 1058. — Zinnchlorür S. 1064.

nieren 1077

chwefelsäure S. 1079. — Monohydratische Schwefelsäure S. 1092. — Ver-

Seite

dünnte Schwefelsäure S. 1093. — Bisulfate S. 1095. — Polysulfate S. 1096. — Pyrosulfate S. 1098. — Die Gewinnung der Sulfosäuren aus den Reaktionsgemischen S. 1098. — Sulfuryloxychlorid S. 1101. — Intramolekulare Umlagerung ätherschwefelsaurer und saurer schwefelsaurer Salze S. 1104. Schweflige Säure und ihre Salze S. 1107. — Äthionsäureanhydrid und -chlorhydrin S. 1124.

Trennung isomerer sowie sonstiger nahestehender Verbindungen 1126
Trennung mittels Sulfonierens S. 1128. — Trennung von Gemischen von Säuren S. 1130. — Trennung von Gemischen von Basen 1134. — Trennung isomerer u. s. w. Nitrokörper S. 1141. — Trennung von Phenolen und nahestehenden Alkoholen S. 1145.

Verseifen von Estern und Cyaniden 1149
A. Ester S. 1149. — Wasser sowie Lösungen neutraler und schwach saurer Salze S. 1152. — Alkalien S. 1156. — Säuren S. 1166. — Aluminiumchlorid S. 1171. — B. Cyanide S. 1173. — Alkalien S. 1178. — Säuren S. 1179.

Über Elementaranalyse, sowie Nachweis und Bestimmung des Stickstoffs, der Halogene und des Schwefels in Kohlenstoffverbindungen und das Veraschen organisierter Stoffe 1186
Elementaranalyse nicht zu flüchtiger und nicht zu schwer verbrennlicher Körper, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff nebst Sauerstoff enthalten S. 1187. — A. Trocknen und Mischen der Substanz S. 1188. — B. Verbrennen der Substanz S. 1189. — Bestimmung von Wasserstoff allein S. 1194. — Elementaranalyse leichtflüchtiger Körper S. 1195. — Elementaranalyse schwer verbrennlicher Körper sowie von Salzen und sonstigen Substanzen mit anorganischen Bestandteilen S. 1195. — Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper S. 1196. — Elementaranalyse halogenhaltiger Körper S. 1198. — Elementaranalyse schwefelhaltiger Körper S. 1199. — Verfahren zur selbstthätigen Regulierung der Kohlensäure- oder Stickstoffentwickelung bei Elementaranalysen S. 1199. — Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege S. 1201. — Bestimmung des Stickstoffs, qualitativ S. 1205; nach Dumas S. 1207; nach Kjeldahl S. 1212; nach Will-Varrentrapp S. 1220. — Bestimmung der Halogene und des Schwefels S. 1222. — Veraschen organisierter Stoffe S. 1231.

Register 1238

Titelabkürzungen der Zeitschriften.

A. Pth. = Archiv f. experimentelle Pathologie u. Pharmakologie.
Am. Ch. = American Chem. Journal.
Ann. = Annalen d. Chemie.
Ann. Ch. Ph. = Annales de Chimie et de Physique.
Ar. = Archiv der Pharmacie.
B. = Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellsch.
B. Par. = Bull. d. l. Soc. Chim. de Paris.
C. = Chemisches Centralblatt.
Ch. N. = Chemical News.
Ch. Z. = Chemiker-Zeitung.
Cr. = Comptes rendus de l'Académ. des sciences.
D. R.-P. = Deutsches Reichs-Patent.
J. B. = Jahresberichte ü. d. Fortschr. d. Chem.
J. Ch. = Journal of the Chemical Society.
J. pr. Ch. = Journal f. prakt. Chem.
M. Ch. = Monatshefte f. Chem.
P. Ar. = Pflügers Archiv f. d. ges. Physiologie.
Z. = Zeitschr. f. physiolog. Chemie.
Z. A. = Zeitschr. f. analyt. Chem.
Z. B. = Zeitschr. f. Biologie.
Z. Ch. = Zeitschr. f. Chemie.
Z. P. = Zeitschr. f. physik. Chem.

Die Titel der aufserdem benutzten Zeitschriften sind in den Citaten au ei und leicht erkennbar angeführt.

Allgemeiner Teil.

Ausschütteln.

Der Scheidetrichter und sein Ersatz.
Schüttelmaschinen.
Die zum Ausschütteln dienenden Agentien und die Behandlung der auszuschüttelnden Flüssigkeiten und Massen.
Emulsionen.
Ausschütteln warmer Flüssigkeiten.
Beschaffenheit und Verhalten der zum Ausschütteln dienenden Agentien.
Selbstthätiges Ausschütteln unter Verwendung von Rückflufskühlern nebst Abdichten de Apparate.

Das Ausschütteln bezweckt Substanzen, welche in einer Flüssigkeit gelöst oder suspendiert sind, aus dieser in eine zweite mit der ersten nicht mischbare Flüssigkeit durch Durchschütteln überzuführen.

Der Scheidetrichter und sein Ersatz.

Als Apparat für Ausschüttelungen und Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten dient in den meisten Fällen der mit einem Ablafshahn versehene Scheidetrichter.

SCHIFF[1] empfiehlt nun, anstatt seiner Cylinder mit Hahn und Stopfen von 400 mm Länge und 60 resp. 30 mm Durchmesser zu nehmen, in denen man eine grofse Anzahl chemischer Operationen neben dem Ausschütteln ausführen, auch das Verhältnis zwischen der zu extrahierenden Flüssigkeit und dem Extraktionsmittel genau beurteilen kann. Letzteres erreicht Verfasser dadurch, dafs er sowohl die auszuschüttelnde Lösung, wie auch die zum Ausschütteln dienende Flüssigkeit in einen graduierten gewöhnlichen Cylinder giebt, und sie erst hernach in den Scheidetrichter giefst. Er umgeht hierdurch die Notwendigkeit eines besonderen Apparats.

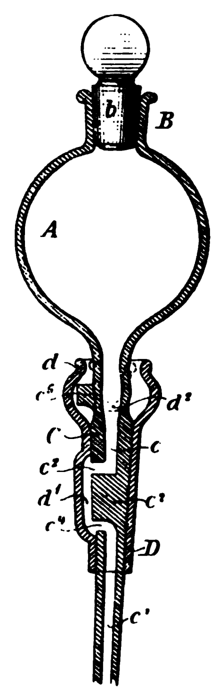
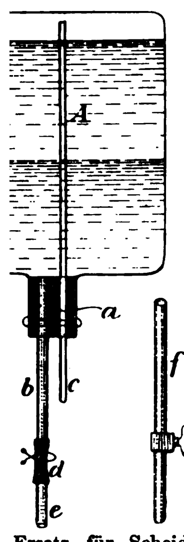


Fig. 1. Scheidetrichter nach KAHLBAUM.

In Fällen, in denen es wünschenswert ist, keinen Hahn am Scheidetrichter zu haben, wird man sich des KAHLBAUMschen[2] Tropftrichters bedienen können. Bei ihm ist an Stelle des Hahnes auf das Ablaufrohr C, welches bei c^2 zu einem massiven Stab ausgebildet ist, ein Gehäuse D aufgeschliffen. Der massive Teil des Ablaufrohres hat zwei rechtwinklig gebogene Kanäle c^3 und c^4. Das aufgeschliffene Gehäuse D hat oben eine becherförmige Erweiterung d und in

[1] *Ann.* 261. 255. — [2] *B.* 32. 509.

konischen Teil eine Längsrinne d^1. Wenn die Rinne d^1 mit den n c^3 und c^4 in Verbindung steht, so entleert sich der Trichter. Ist dalie Verbindung von d^1 mit c^3 und c^4 unterbrochen, so ist der Trichter ossen. Um das Abfallen des Gehäuses D vom Ablaufrohr zu verhindern, befindet sich unter dem Gehäuse ein kurzes Stück Gummischlauch. Der Becher d dient einesteils als Handhabe beim Drehen des Gehäuses D, anderenteils soll er ein Lösungsmittel aufnehmen für den Fall, daſs sich das Gehäuse an der Schliffstelle festgesetzt hat.



Ersatz für Scheidetrichter.

Eine ganz brauchbare Ersatzvorrichtung für Scheidetrichter beschreibt HOLDE [1], welche man sich aus den im Laboratorium stets vorhandenen Gerätschaften in kurzer Zeit zusammensetzen kann.

Der Apparat zeichnet sich also durch einen geringen Anschaffungspreis aus. Weiter bietet er die Möglichkeit, Scheidevorrichtungen in beliebiger Gröſse herzustellen, ohne daſs erst, wie beim gewöhnlichen Scheidetrichter, einmalige oder wiederholte Überführung der zu trennenden Flüssigkeiten in ein zweites Gefäſs erforderlich wird. Auſserdem kann man beliebig erwärmen, ja sogar kochen, ohne ein Springen, wie beim Einfüllen von heiſsen Flüssigkeiten in den Scheidetrichter, befürchten zu müssen. ist das Abspringen des Stopfens beim Schütteln infolge Drucks der der Flüssigkeiten, welches bei Scheidetrichtern manchmal vorkommt, len, da die Luft durch c austreten kann.

ırch den Kork a eines beliebigen Gefäſses A (Flasche, Kochkolben etc.) an das mit der Mündung des Korkes abzuschneidende Ablaſsrohr b und zum Boden des Gefäſses reichende Luftzuführungsrohr c. Das Rohr b bequemen Abfüllung der zu trennenden Flüssigkeiten mit dem Quetschund dem Rohre e verbunden. Bei Substanzen, welche Kautschuk n, ist statt des Rohres b mit Quetschhahnvorrichtung ein Glashahneinzufügen. Das Rohr c ist oben, d. h. in der Nähe des Gefäſsbodens, gezogen. Wenn nötig, wird der Stopfen durch Bindfaden sicher am der Flasche befestigt. Das so vorbereitete Gefäſs wird nun zwecks ıischung der Flüssigkeiten bei verschlossenem Quetschhahn d mit dem ıach unten geschüttelt. Hat man einen Kochkolben als Gefäſs beo kann man die Flüssigkeiten natürlich vorher auch stark anwärmen, an nicht mit Äther etc. ausschütteln will. Dann wird das Gefäſs in ;ebildeten auch für das Schütteln selbst gültigen Stellung behufs aller Trennung der beiden Flüssigkeiten auf einen Dreifuſs oder Stativsetzt und der Ruhe überlassen. Nach erfolgter Trennung der Schichten an die Flüssigkeiten nacheinander ab.

---

[1] Z. A. 34. 54.

Schüttelmaschinen.

Für das Durchschütteln der Flüssigkeiten hat man auch für Laboratorien geeignete Schüttelmaschinen mit Wasserantrieb, oder, wenn es sich um gröfsere Mengen handelt, mit Heifsluftmotorantrieb construiert. Selbstverständlich wird das in ihnen durchgeschüttelte nachträglich in Scheidetrichter gebracht. Wir geben hier zwei solche Vorrichtungen in der Abbildung wieder, wie sie z. B. von Kähler und Martini, Berlin, geliefert werden. Die Betriebskraft des ersten liefert die Wasserleitung. Durch *B* wird das Leitungswasser in die Rabesche Turbine *A* geleitet, welche den Antrieb des eigentlichen Schüttelapparats besorgt. Die Flasche *C* wird in ihrem Lager durch einen Lederriemen festgehalten.

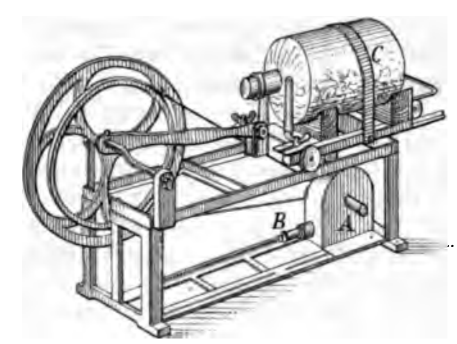
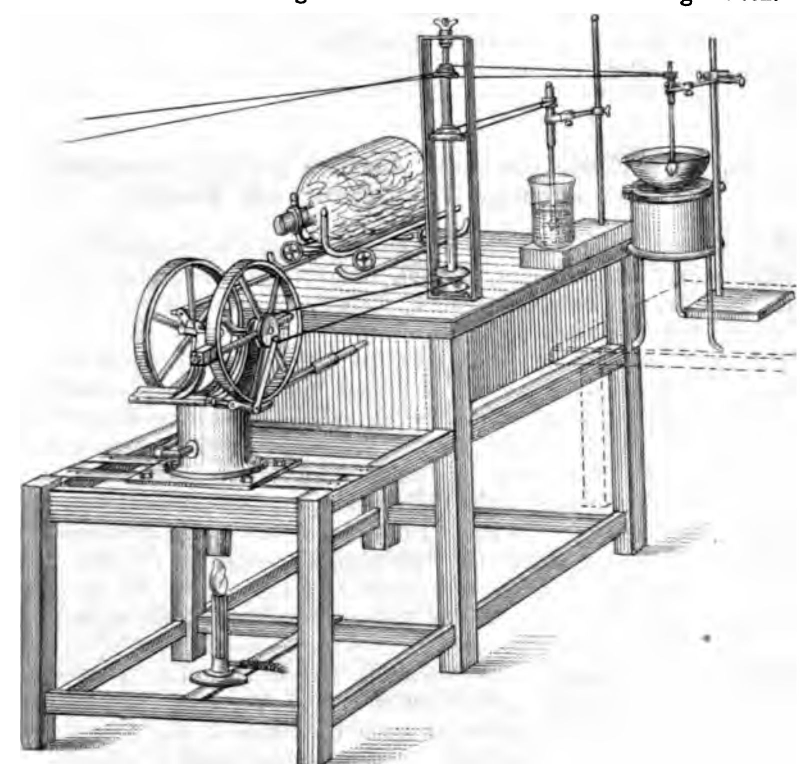


Fig. 3. Schüttelmaschine mit Turbinenantrieb.


Fig. 4. Schüttelmaschine mit Heifsluftmotorantrieb.

Sauer[1] hat dann einen Apparat konstruiert, der gestattet, gröfsere

[1] *B.* 28. 559.

Quantitäten Flüssigkeiten zu schütteln. Die kleine, weitverbreitete RABEsche Turbine kann dazu nicht als Kraftquelle dienen, weil ihre Kraft nur zum Schütteln von etwa 500 ccm Flüssigkeit ausreicht.

Er wählt als Kraftquelle die bisher in Laboratorien zu wenig bekannten Heifsluftmotoren nach HENRICI, die als Heifsluftmaschinen absolut gefahrlos sind; geheizt werden sie mit Gas-, Petroleum- oder Spiritusbrennern. Der Heifsluftmotor Gröfse 2 ist, wie viele Versuche ergeben haben, im stande, eine Flasche bis zu 6 l Flüssigkeit kräftig zu schütteln, daneben 6—10 WITTsche Centrifugalrührer, von denen wir zwei mit abgebildet sehen, in rasche, rotierende Bewegung zu versetzen, ferner eine Centrifuge, Mühle etc. zu treiben.

Die Anordnung geht aus der Abbildung hervor: Mit dem einen Rade des Motors steht in direkter Verbindung das Schüttelwerk, d. h. ein Wagen, der auf Schienen läuft, in den die Flaschen beliebiger Gröfse eingespannt werden. Die Wirkung ist selbst bei einer Quantität von 6 l eine ausserordentlich kräftige. Will man eine Anzahl Flaschen geringeren Inhalts schütteln, so werden diese in einen in verschiedene Teile abgefächerten Kasten von Holz gelegt. Der letztere wird fest eingespannt. Von dem zweiten Rade des Motors aus führt eine Triebschnur zu dem Spindelhalter, von dem aus die verschiedenen Rührwerke etc. getrieben werden. In dem Tische ist ein grofser verbleiter Kasten enthalten, der das Kühlwasser für den Motor enthält.

Die zum Ausschütteln dienenden Agentien und die Behandlung der auszuschüttelnden Flüssigkeiten und Massen.

Man bedient sich in fast allen Fällen folgender Flüssigkeiten zum Ausschütteln: **Äther, Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Essigester, Petroläther, Phenol, Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Toluol.** Auch gewöhnlicher **Alkohol** kann sehr verwendbar sein.

Von der verschiedenen Löslichkeit des betreffenden Körpers in der auszuschüttelnden Flüssigkeit, welche fast stets eine wässerige Lösung ist, und in dem Extraktionsmaterial hängt es ab, wieviel mal das Ausschütteln zu wiederholen ist. So extrahierte HERB[1] die angesäuerte Lösung einer Tetrahydroterephtalsäure dreifsigmal mit Äther. Im allgemeinen wird man gut thun, sich durch Verdunsten einer Probe des zuletzt Ausgeschüttelten auf dem Uhrglase zu überzeugen, ob noch lohnende Mengen aufgenommen werden.

Der vielverwendete Äther löst sich übrigens selbst in 10 Teilen Wasser, während z. B. ein Teil Schwefelkohlenstoff 492 Teile davon für seine Lösung beansprucht. Diese Zahlen haben für unseren Zweck nur einen approximativen Wert, da ja nicht Wasser, sondern Salzlösungen ausgeschüttelt werden, und die Löslichkeit in letzteren eine jedenfalls abweichende ist. Immerhin sind die Zahlen der Beachtung nicht unwert. Dem Verfasser will es scheinen, dafs der Essigester in Rücksicht auf seine Unlöslichkeit fast den Vorzug vor dem gewöhnlichen Äther verdient. Erstens gehen nämlich sehr viele Substanzen weit leichter in ihn, als in Äther über, und zweitens löst er sich im Verhältnis zum Äther in salzhaltigen Flüssigkeiten so wenig, dafs er bei

[1] *Ann.* 258. 46.

nachheriger Destillation fast vollständig wiedergewonnen werden kann, wodurch sein teurerer Preis ausgeglichen wird. Dabei ist noch von der Zeitersparnis infolge seiner gröfseren lösenden Kraft ganz abgesehen, wenn es sich um schwierig durch Ausschütteln gewinnbare Substanzen handelt.

Lassen sich Körper wässerigen Lösungen durch Ausschütteln nur schwer entziehen, so kann es vorteilhaft sein, die Lösung vor dem Ausschütteln möglichst einzudampfen, falls sie dieses überhaupt verträgt, um die zu extrahierende Flüssigkeitsmenge zu vermindern. Ein in solchem Falle aber beinahe immer anwendbarer, und dazu bequemerer Weg zur Erleichterung des Ausschüttelns besteht jedoch im Sättigen der auszuschüttelnden Lösung mit Kochsalz oder einem noch leichter in Wasser löslichen Salze. Folgendes sei uns ein Beispiel hierfür.

Beim Schütteln von essigsäurehaltigem Wasser[1] mit Essigester verteilt sich die vorhandene Säure dem Volumen nach gleichmäfsig in beiden Flüssigkeiten. Ist aber ersterem, also der verdünnten Essigsäure, z. B. Magnesiumsulfat bis zur Sättigung hinzugefügt worden, so enthält nach dem Schütteln ein Volum Essigester viermal so viel Essigsäure, als ein Volum der jetzt stark salzhaltigen wässerigen Flüssigkeit. Wir sehen wie die anorganischen Salze die Löslichkeit von neben ihnen vorhandenen organischen Substanzen stark herabsetzen. Diesem „Aussalzen" werden wir noch häufig begegnen.

Ist die auszuschüttelnde Flüssigkeit von dicklicher Beschaffenheit, oder schwimmen feste Teile in ihr, welche den Ablaufhahn zu verstopfen drohen, so schüttelt man die zu verarbeitenden Flüssigkeiten lieber in einer starkwandigen Flasche durcheinander, giefst nach dem Absetzen das Klare ab und bringt erst zuletzt das Ganze in den Scheidetrichter.

Man kann auf diesem Wege selbst aus Hölzern und ähnlichem ganz gut direkt Alkaloïde ausschütteln. So erhielt SALZBERGER[2], als er 1 kg einer mittelfein gepulverten Wurzel mit 300 g Ätzbaryt gut durchmischte und 500 ccm Wasser zugab, ein bequem mit Äther ausschüttelbares Gemisch und bei Anwendung von 5 kg Äther auf 1 kg Wurzel war nach dreimaligem Ausschütteln die Extraktion eine fast vollständige.

Das Cocaïn wird aus den getrockneten Blättern von Erytroxylon Coca, einem tief im Innern Perus und Bolivias heimischen und dort kultivierten Strauch gewonnen. Nachdem der Wert des Cocaïns für die Augenheilkunde, in der es jetzt ganz unersetzlich erscheint, erkannt war, wurden anfangs die trockenen Blätter zu seiner Reindarstellung nach Europa geschickt. Dabei machte man jedoch die unangenehme Erfahrung, dafs ihr Cocaïngehalt, der anfangs 0,3 bis 0,6 $^0/_0$ beträgt, bei dieser weiten Reise oft durch eine Art von Fäulnis völlig zerstört wird. So blieb denn nichts übrig, als das Cocaïn an Ort und Stelle, so gut es geht, aus den Blättern zu extrahieren, dessen völlige Reinigung dann in Europa erfolgen konnte. Statt 1000 kg Blätter hatte man jetzt höchstens 6 kg Rohcocaïn zu transportieren. PFEIFER verfährt dazu in der Art, dafs die zerkleinerten Cocablätter mit verdünnter Natronlauge und Petroleum, an Stelle dessen man im Laboratorium Amylalkohol benutzen wird (siehe Seite 12), zwei Stunden in einem geschlossenen Gefäfse durchgeschüttelt werden. Die Natronlauge, als starkes Alkali, macht

[1] *D. R. P.* 28064. — [2] *Ar.* 1890. 466.

das Cocaïn, das Alkaloid, aus seinen Verbindungen frei, welches sich seinerseits im Petroleum auflöst. Hernach wird das Petroleum (der Amylalkohol) von der wässerigen Flüssigkeit mit den Blättern getrennt und mit Salzsäure versetzt. Dadurch bildet sich das in Petroleum unlösliche salzsaure Cocaïn, welches sich daher auf diesen Säurezusatz ausscheidet. Es wird abfiltriert, getrocknet und als solches nach Europa versendet, wo es durch Umkrystallisieren in den Zustand völliger Reinheit übergeführt wird.

Ausschütteln emulgierender Flüssigkeiten.

Wird durch das Schütteln die Flüssigkeit emulsionsartig, so daſs sie sich nicht wieder in zwei Schichten trennen will, so kann man dies oft erreichen, wenn man entweder mehr Lösungsmittel oder mehr Wasser zugiebt, je nachdem die Probe im Reagenzglas entscheidet. In Fällen, in welchen Äther die Emulsion veranlaſst, hilft oft die Zugabe von Alkohol, wonach das Gemisch von Alkohol und Äther sehr bald klar obenauf schwimmt, wie denn überhaupt alkoholhaltiger Äther[1] in sehr vielen Fällen nach des Verfassers Erfahrungen dem alkoholfreien bei Extraktionen vorzuziehen ist. Geht also eine Substanz schwer in den Äther über, oder tritt Emulsionsbildung auf, so gieſst man ein wenig Alkohol zum Gemisch und schüttelt von neuem.

Nach Schröder[2] erleichtert beim Ausschütteln mit Essigester die Zugabe von Kochsalz oder Ammonsulfat[3] zur wässerigen Lösung die Trennung der Schichten, andere empfehlen für den Zweck Chlorcalcium. Auch Schulze und Likiernik[4] beseitigten, als es sich um Extraktion einer stark alkalischen Flüssigkeit mit Äther handelte, die auftretende Emulsion durch Zugabe von festem Kochsalz.

Merkwürdigerweise ist hinwiederum die Zugabe von Äther andererseits manchmal im stande, wässerige Emulsionen aufzuheben; so teilen Krämer und Spilker[5] mit, daſs beim Auswaschen synthetisch gewonnener Schmieröle mit Wasser, ganz wie bei Schmierölen überhaupt, sich leicht Emulsionen bilden, die sich selbst nach tagelanger Ruhe in lauer Wärme nicht trennen, aber durch Zusatz von Äther überwunden werden.

Es giebt jedoch Flüssigkeiten, die sich infolge von Emulsionsbildung auf keine Art ausschütteln lassen; dahin gehören die meisten Tier- und Menschenharne, ganz gleich, ob man sie direkt, oder nach Zugabe von Säure oder Alkali auszuschütteln versucht, Es erstarren z. B. schwach angesäuerte Kaninchenurine beim Schütteln mit Äther öfters geradezu zu einer Gallerte.

Daher hat sich in den physiologisch-chemischen Laboratorien allmählich eine ganz bestimmte Praxis der Harnverarbeitung herausgebildet, die auch bei sonstigen zu Emulsionsbildungen Veranlassung gebenden Flüssigkeiten mutatis mutandis, nach des Verfassers Erfahrungen oft genug brauchbar ist.

Man dampft in ihnen also zur Entfernung des Wassers die Harne zuerst auf dem Wasserbade fast zur Trockne, und zieht den Rückstand mehrfach mit siedendem Alkohol aus. Das führt man in der Art aus, daſs man auf letzteren Alkohol gieſst, ihn in der offenen Porzellanschale auf dem Wasser-

---

[1] *Z.* 7. 162. — [2] *Z.* 3. 325. — [3] *B.* 28. 740. — [4] *Z. P.* 15. 147.
[5] *B.* 24. 2788.

bade ins Sieden geraten läſst, worauf man ihn in ein Becherglas abgieſst. Dieses Extrahieren wiederholt man etwa viermal, worauf die Menge des Alkoholextraktes etwa das $1^1/_2$fache Volumen vom in Arbeit genommenen Urin betrage. (Das ungelöst bleibende besteht dann, wenn Urin das Ausgangsmaterial war, fast nur noch aus anorganischen Salzen.)

Der alkoholische, in ein Becherglas gegossene Extrakt klärt sich unter Absetzung von Verunreinigungen, oder entsprechend der Tierspezies und ihrer Ernährung von etwas Harnstoff, im Laufe von 24 Stunden so weit, daſs er sich leicht filtrieren läſst, ja der von Kaninchen stammende setzt seine harzigen Bestandteile so fest an den Wänden des Gefäſses ab, daſs die rötlich gefärbte alkoholische Lösung ohne weiteres von diesen völlig klar abgegossen werden kann. Die so erhaltene Flüssigkeit wird nun ihrerseits möglichst weit eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgerührt und nunmehr dieses wässerige Magma als solches, oder nach dem Ansäuern, resp. nach Zugabe von Alkali, auch wohl in jedem dieser drei Zustände, mit Äther, Essigester, Amylalkohol etc. ausgeschüttelt, ohne daſs jetzt Emulsionsbildung zu befürchten wäre.

In eines dieser Lösungsmittel pflegen dann die Substanzen überzugehen, welche sich z. B. nach Verabreichung von Arzneimitteln oder Chemikalien an die Tiere in deren Körper bilden, um deren Gewinnung es sich zu handeln pflegt.

Nur um nicht die Vorstellung aufkommen zu lassen, daſs diese fast ausschlieſslich angewendete Methode der Harnverarbeitung auch die einzig zum Ziele führende ist, sei noch ein anderes in einem Spezialfall angewendetes Verfahren hier angeführt. So konstatierten Schmiedeberg und His[1] den Übergang von Pyridin C_5H_5N in Methylpyridylammoniumhydroxyd $C_5H_5N<^{OH}_{CH_3}$ — eine der merkwürdigsten im Tierkörper beobachteten Synthesen — auf dem Wege, daſs sie den betreffenden Harn durch Zugabe von Bleiessig und Ammoniak einer oberflächlichen Reinigung unterzogen und vom Niederschlage abfiltrierten. Aus dem Filtrat entfernten sie den Überschuſs des Bleis durch Schwefelsäure, worauf Kaliumquecksilberjodidlösung einen bald krystallinisch werdenden Niederschlag hervorrief, der sich als das Doppelsalz der im Tierkörper entstandenen neuen Base erwies.

Ein weiteres, und zwar stets bei Emulsionen zum Ziele führendes Mittel, für welches aber in den Laboratorien der nötige Apparat leider oft nicht zur Verfügung steht, ist das Centrifugieren von Emulsionen. Die Centrifugalkraft bewirkt meist sehr rasch wieder die Trennung der beiden Flüssigkeiten entsprechend ihrem spezifischen Gewichte. So gelingt auf diesem Wege selbst die Wiederaufhebung der Emulsion, welche man bei starkem Schütteln von Harn mit Amylalkohol erhält, die sonst noch nach Wochen nicht eintritt.

Ausschütteln warmer Flüssigkeiten.

Sicherlich wird das Ausschütteln warmer Flüssigkeiten z. B. mit warmem Äther infolge von des letzteren gröſserer lösenden Kraft rascher, als das Arbeiten mit kalten Flüssigkeiten zum Ziele führen. Dieses für den Groſsbetrieb empfohlene Verfahren,[2] demzufolge 35° warme alkalische Flüssigkeiten in Druckgefäſsen mit Äther ausgeschüttelt werden sollen, kann wohl

[1] *A. Pth.* 22. 225. — [2] *D. R. P.* 95622.

mangels geeigneter Apparate und der grofsen Feuersgefahr nicht in Laboratorien zur Anwendung gelangen. Will man aber im Laboratorium warme Flüssigkeiten warm ausschütteln, so wird man sich des Amylalkohols (siehe S. 13) bedienen. Die mit der Hantierung mit warmem Äther verbundene Feuersgefahr ist auch Ursache, dafs man niemals Flüssigkeiten, die mit Äther extrahiert worden sind, weil sie doch so reichlich von diesem gelöst enthalten, unter Abzügen auf Wasserbädern direkt abdampfen soll. Der Abzug wird sich bald mit Ätherdämpfen erfüllen und heftige Explosionen pflegen die schliefsliche Folge dieser Unvorsichtigkeit zu sein. Hat man solche Flüssigkeiten einzudampfen, so wird man deshalb, durch sie bevor man sie aufs Wasserbad setzt, so lange mittels des Gebläses einen Luftstrom jagen, bis dieser den Äther mit weggeführt hat. Es nimmt das nicht übermäfsig viel Zeit in Anspruch. Ist die Flüssigkeitsmenge klein, so wird man sie anfangs auf ein siedendes Wasserbad, dessen Flamme man soeben gelöscht hat, setzen. Dessen Wärme genügt dann ebenfalls zur Verdunstung dieser geringen Menge Äther, worauf das eigentliche Eindampfen gefahrlos beginnen kann.

Weitere allgemeine Mitteilungen.

Hat man wässerige Lösungen, welche säurehaltig (Salzsäure, Essigsäure) waren, ausgeschüttelt, und ist die Extraktionsflüssigkeit sauer — sie darf diese Reaktion aber natürlich nicht der auszuschüttelnden organischen Verbindung verdanken — so giebt man in diese Kaliumhydroxyd, sei es in fester Form oder in Form einiger Tropfen Kalilauge. Vorsichtiger ist es, Natrium- oder Kaliumkarbonat oder Bikarbonat, bezw. Calciumkarbonat[1] zu verwenden. Sind in den Äther organische Säuren übergegangen, so entfernt man die neben diesen vorhandene Salzsäure resp. Essigsäure so, dafs man die ätherische Lösung mit viel Wasser durchschüttelt. Dies nimmt dann die Salz-[2] resp. Essigsäure[3] fort. Schüttelt man jetzt mit verdünnter Natriumkarbonatlösung z. B., so erhält man eine wässerige Lösung des gesuchten organischsauren Natriumsalzes, so gut wie frei von Natriumchlorid oder Acetat. Weit richtiger wird es aber sein, sich erforderlichen Falles zum Ansäuern der ursprünglichen Lösung der Weinsäure und ähnlicher Säuren zu bedienen, die überhaupt nicht mit in den Äther übergehen.[4]

Vertragen ätherische etc. Ausschüttelungen nicht das Abdestillieren des Äthers, sei es in chemischer Beziehung, sei es weil Explosionsgefahr vorliegt, so entfernt man ihn durch einen starken Luftstrom, oder ist auch das nicht zuträglich, so läfst man ihn freiwillig, oder im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin verdunsten.

Läfst man z. B. auf eine alkalische Diazobenzollösung ein Oxydationsmittel wie Ferricyankalium oder Kaliumpermanganat wirken, so erhält man einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot N_2O_2H$, der anfangs Diazobenzolsäure[5] genannt worden ist. Es ist, wie spätere Untersuchungen gelehrt haben, das vierte mögliche Nitranilin, also dasjenige, bei dem die Nitrogruppe ein Wasserstoffatom der Amidogruppe ersetzt. Siehe das Nähere im

[1] *B.* 25. 3651. — [2] *B.* 24. 2583. — [3] *B.* 25. 950. — [4] *A. Pth.* 26. 242. *D. R. P.* 70813.

Abschnitt „Nitrieren“. Man entzieht es der Reaktionsflüssigkeit durch Ausäthern, nach dessen Verdunsten es in Krystallen zurückbleibt. Diese Krystalle, die so durch Abdestillieren des Äthers gewonnen werden, verpuffen aber bereits, wenn die Temperatur des Wasserbads auf ca. 70° steigt. Es ist daher zur Vermeidung einer Explosion notwendig, den letzten Ätherrest freiwillig verdunsten zu lassen.

Benutzt man, wegen der grofsen in Anwendung kommenden Quantitäten Äther, diesen öfters zur Extraktion des gleichen Alkaloïds, so wird man ihn nach jedesmaliger Extraktion nicht destillieren, sondern ihm durch Schütteln mit verdünnter Säure, z. B. Schwefelsäure, das Alkaloid jedesmal entziehen, und so zur Neubenutzung tauglich machen. Schliefslich wird man dann die saure Lösung alkalisch machen, und nun aus ihr mit frischem Äther das Alkaloid endgültig ausschütteln, das man nach dem Abdestillieren dieses Äthers dann zugleich in recht reinem Zustande erhalten wird. Das hier speziell von Alkaloïden Gesagte kann natürlich auf alle alkalischen und sauren zu extrahierenden Substanzen übertragen werden.

Ist das in den Äther übergegangene Produkt mit den Ätherdämpfen sehr flüchtig, wie es z. B. BAMBERGER[1] beim Dekahydrochinolin fand, so destilliert man den Äther nicht direkt, sondern unter Benutzung eines geeigneten Aufsatzes (siehe Destillation) ab.

SALKOWSKI[2] fand, was auch noch mitgeteilt sein möge, dafs Äther beim Ausschütteln Spuren von Natriumsalzen einzelner flüchtiger organischer Säuren aufnimmt.

Da der Fall nicht ausgeschlossen ist, dafs sich die zum Ausschütteln dienende Flüssigkeit, z. B. Äther, von dem durch sie extrahierten nicht durch Destillation trennen läfst, etwa wegen zu nahe bei einander liegender Siedepunkte beider Substanzen, so sei hier die auf einem anderen Wege als dem der Destillation ausgeführte Trennung von Bromäthyl und Äther mitgeteilt. Natürlich wird sich das in dem betreffenden Falle einzuschlagende Verfahren ganz nach dem chemischen Verhalten des extrahierten richten müssen. Doch kann die hier folgende Methode in gewisser Weise immerhin als Anhaltspunkt dienen.

Stellt man also Bromäthyl durch Einwirkung eines Bromsalzes auf Äthylschwefelsäure dar, so entstehen neben dem Bromäthyl 7—9 Proz. Äthyläther, der sich des fast gleichen Siedepunktes halber durch fraktionierte Destillation nicht vom Bromäthyl trennen läfst. Für manche Zwecke ist aber die Verwendung eines reinen, von Äthyläther freien Bromäthyls unbedingt erforderlich. Dies gilt z. B. für die Darstellung von Nitrophenetol $C_6H_4<^{NO_2}_{O \cdot C_2H_5}$ aus Nitrophenolnatrium und Bromäthyl, wo ein Äthergehalt des Bromäthyls die Ausbeute sehr wesentlich verringert.

RIEDEL[3] erreicht nun diese somit nötige völlige Trennung des Äthers vom Bromäthyl auf dem Wege, dafs er das Gemisch mit Schwefelsäure schüttelt, welche unter Erwärmen den Äther löst, ohne das Bromäthyl zu beeinflussen. Wegen der Wärmeentwickelung arbeitet man entweder in starkwandigen, geschlossenen Glasgefäfsen, oder am Rückflufskühler.

[1] *B.* 23. 1144. — [2] *Z.* 9. 493. — [3] *D. R. P.* 52982.

a 40 kg von Äther zu befreiendem Bromäthyl wird portionsweise
lsäure von 1,84 spez. Gew. gefügt und geschüttelt, worauf die Säure,
len aufgenommenen Äther spezifisch leichter geworden, an die Ober-
teigt. Man giefst nun so lange unter Schütteln portionsweise weitere
u, bis dieselbe wieder ein gröfseres spez. Gew. hat als das warme Brom-
ınd infolge dessen zu Boden sinkt. Man verbraucht dazu etwa das der
›it genommenen Menge Bromäthyl gleiche Gewicht Schwefelsäure. Die
ıg erfolgt sodann im Scheidetrichter.

chaffenheit und Verhalten von zum Ausschütteln verwendeten Flüssigkeiten.

ie nicht anders zu erwarten, ist die Löslichkeit der einzelnen Stoffe
chüttelmaterial aufserordentlich verschieden; so löst sich 1 Teil Hippur-
›ei 20—25° in 200—270 Teilen mit Wasser gesättigtem Äther, während
ıu nur 16—22 Teile Essigester bedarf. BUNGE und SCHMIEDEBERG
ezeigt, dafs man auf diesem Wege die Hippursäure von der Benzoe-
geradezu quantitativ trennen kann. Schüttelt man nämlich eine wäs-
Lösung dieser beiden Säuren mit Petroläther aus, so geht in diesen
lle Benzoesäure, aber keine Spur Hippursäure über.[1] Und vom
n ist festgestellt[2] dafs es aus alkalischer Lösung nur in Amylalkohol
t, aber nicht von Äther, Benzol, Chloroform, Essigester oder Petrol-
ıfgenommen wird.

e eingangs als zum Ausschütteln geeignet genannten Flüssigkeiten
e sie der Handel liefert, zum Teil so wenig rein, dafs ihre Beimengungen
rend wirken können. Das gilt besonders vom Amylalkohol, über dessen
ng wir näheres gleich hier folgen lassen, weil er ein für viele Zwecke
esonders geeignetes Ausschüttelungsmittel ist. Dagegen dient er im
ıtz zu den anderen hier in Betracht kommenden Flüssigkeiten, die
dentlich viel als Krystallisationsmittel Verwendung finden, wenig zu
zweiten Zweck. Deshalb werden wir die Verunreinigungen, auf welche
übrigen zu achten ist, erst im Kapitel Krystallisation besprechen,
uns mit ihnen wiederum ausführlich zu beschäftigen haben.

›r im Handel befindliche Amylalkohol enthält besonders Beimengungen,
der Extraktion sowohl saurer wie alkalischer Flüssigkeiten verharzen,
Harze die Reindarstellung der in ihn übergegangenen Körper bedeu-
chweren können. Wie UDRANSKY[3] in einer ausführlichen Untersuchung
hat, ist es hauptsächlich Furfurol, welches dem Alkohol diese un-
me Eigenschaft erteilt, und dessen Entfernung ist nur so zu erreichen:
hrt den Alkohol in amylschwefelsaures Kalium über, dessen neuerdings
ıdene quantitative Darstellung wir im Abschnitt „Estergewinnung"
und reinigt dieses durch mehrfaches Umkrystallisieren. Zerlegt man
s Salz wieder durch 5stündiges Erwärmen im Wasserbade mit 10 pro-
Schwefelsäure, $C_5H_{11} \cdot O \cdot SO_3H + H_2O = C_5H_{11} \cdot OH + H_2SO_4$, hebt
den in Freiheit gesetzten Amylalkohol ab, entsäuert ihn durch Schüt-
Calciumkarbonat und treibt ihn mit Wasserdämpfen über, so kommt

---

[1] Pth. 6. 237. — [2] Z. A. 21. 620. — [3] Z. 13. 248.

man nun zu einem Produkt, welches ohne jedwedes Bedenken zum Ausschütteln benutzt werden kann.

Er dient bekanntlich auch viel zur Gewinnung von Alkaloiden, namentlich jenen geringen Mengen, um die es sich in Vergiftungsfällen zu handeln pflegt. USLAR und ERDMANN[1] zeigten zuerst, dass die freien Pflanzenbasen in ihm, besonders wenn er im heifsen Zustande zur Verwendung gelangt, meist sehr leicht löslich sind — da er erst bei 132° siedet, kann man mit ihm, im Gegensatz zum Äther, Schwefelkohlenstoff etc., ohne weiteres heifse wässerige Lösungen behandeln — und andererseits zeigten sie, dafs eine amylalkoholische Lösung selbst an grofse Quantitäten Wasser, zumal wenn dieses alkalisch reagiert, nichts von dem Alkaloid abgiebt. Da weiter aber die salzsauren Alkaloide in Amylalkohol schwer löslich sind, können hernach die Pflanzenbasen schon durch einfaches Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser ihm leicht und vollständig wieder entzogen werden, was ihre Reindarstellung gerade mit seiner Hilfe zu einer so bequemen macht (siehe S. 7, die Darstellung des Cocaïns).

Läfst sich das in ihn Übergegangene nicht durch Durchschütteln mit saurem oder alkalischem Wasser erhalten, so destilliert man ihn zur Gewinnung der in ihm gelösten Substanz aus einem Öl- oder Metallbad ab. Diese Operation führt man auch wohl im Vakuum aus.[2]

Die Brauchbarkeit des Phenols aus Ausschüttelungsmittel wird in den Laboratorien weniger ausgenutzt, als sie es verdient. Dagegen scheint sie in der Technik eine gröfsere Rolle zu spielen.

Wie BERNTHSEN[3] mitteilt, gewinnt man Methylenrot aus den Methylenblau-Mutterlaugen, indem man sie mit Phenol ausschüttelt. Aus der mit Alkohol und Äther versetzten Phenollösung fällt es dann als eine krystallinische Masse aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden kann.

Auch Diazokörper[4] kann man mit Phenol ausschütteln. Versetzt man eine Lösung von 10 kg Anilin in 30 kg mit 100 l Wasser verdünnter Salzsäure mit einer Lösung von 7,5 kg Natriumnitrit in 15 l Wasser, so läfst sich das entstandene salzsaure Diazobenzol mit Phenol ausschütteln. Zum ersten Ausschütteln verwendet man 30 kg, hernach noch dreimal je 10 kg Phenol. Diese Lösungen von Diazokörpern halten sich übrigens nur einige Tage. Nach dieser Zeit, oder sogleich beim Erwärmen, treten Umlagerungen unter Entweichen von Stickstoff ein.

Pyridin soll nach CREMER[5] zum Ausschütteln von Harn[6] dienen können. Es gelingt nach ihm auf diesem Wege, demselben viel Farbstoff zu

---

[1] *Ann.* 120. 121. — [2] *B.* 24. 513. — [3] *Ann.* 251. 5. — [4] *D. R. P.* 58001.
[5] *Z. B.* 36. 124.
[6] Anmerkung: Es sei gestattet, hier darauf hinzuweisen, dafs Verfasser für die meist so vernachlässigte, weil von den Chemikern ganz mit Unrecht für schwer erachtete Analyse des Harns, die doch sicher unter das organisch-chemische Arbeiten fällt, eine kaum 2 Bogen starke „Praxis der Harnanalyse" herausgegeben hat, in welcher zugleich **die künstliche, sehr einfache Herstellung der zu ihrer Erlernung nötigen pathologischen** (von Kranken herstammenden) **Harne im chemischen Laboratorium angegeben ist**, so dafs, auch ohne Beziehungen zu einem Krankenhause, völlige Sicherheit durch die hierzu erforderliche unbedingt nötige Übung in dieser Analyse erlangt werden kann.

entziehen, was manchmal von Interesse gegenüber den sonst für diesen Zweck brauchbaren Methoden, die ihn alle mehr als diese modifizieren, sein mag.

Schliefslich sei darauf hingewiesen, dafs Alkohol zum Extrahieren von Flüssigkeiten, die viel Pottasche enthalten, dienen kann, indem er sich in diesen nicht löst, sondern auf ihnen obenauf schwimmt. Man wird also geeigneten Flüssigkeiten, die man mit ihm extrahieren will, absichtlich reichlich Pottasche zusetzen. So hat Verfasser[1,2] einer stark pottaschehaltigen Lösung, die neben dem Kaliumkarbonat viele organischsauren Kaliumsalze enthielt, diese letzteren Kaliumsalze durch dreimaliges Ausschütteln mit Alkohol quantitativ zu entziehen vermocht. Das Verfahren ist vielleicht weiterer Ausdehnung fähig, weil Alkohol vieles (hier organischsaure Kaliumsalze) löst, das die anderen Extraktionsmittel allesamt nicht aufnehmen.

Extrahieren von Flüssigkeiten unter Verwendung von Rückflufskühlern nebst Abdichten der Apparate.

Die Unbequemlichkeit des Schüttelns im Scheidetrichter hat man ohne mechanische Hilfskraft für kleine Mengen seit langem durch selbstthätige,

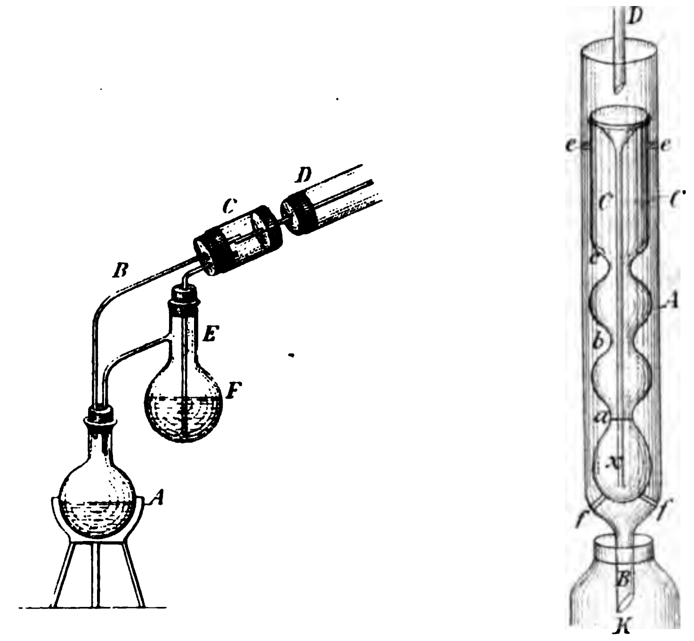


Fig. 5. Extraktionsapparat nach SCHWARTZ. Fig. 6. Extraktionsapparat nach RYN.

kontinuierlich wirkende Apparate zu ersetzen gesucht, welche nur Rückflufskühler erfordern und zum Teil zugleich quantitativ arbeiten. Für kleinere Flüssigkeitsmengen kann hierzu z. B. der SCHWARTZsche Apparat dienen.

Im Kolben *A* wird der Äther z. B. zum Sieden gebracht, und geht dessen Dampf durch *B* nach dem Vorkühler *C* von besonderer, aus der Ab-

[1] *B.* 27. 1340. — [2] *Z.* 19. 564.

bildung zu ersehender Form, an den sich der eigentliche Kühler *D* anschliefst. Aus dem Vorkühler *C* läuft der verdichtete Äther durch eine am Boden der zu extrahierenden Flüssigkeit ausmündende Röhre *E* in den Rundkolben *F*, dessen seitlich angeschmolzenes und passend gebogenes Rohr ihn wieder nach *A* zurückführt, worauf das Spiel von neuem beginnt.

Sind kleinere Flüssigkeitsmengen quantitativ zu extrahieren, so bedient man sich des Apparats von van Ryn.[1] Der Apparat ist zugleich so eingerichtet, dafs man für die Extraktion einer Flüssigkeit die Wägung umgehen kann, indem an deren Stelle eine einfache Messung tritt. Er besteht aus einem weiten Glasrohr *A*, welches unten in ein schmäleres Röhrchen *B* endet, einem Rohre *C*, welches bei *a*, *b* und *c* eingeengt ist, und aufserdem bei *c* 4 gleich grofse Löcher hat. Auf der Verengerung bei *a* befindet sich ein Teilstrich, der von dem unteren Raume genau 20 ccm abteilt. Das Rohr *C* ruht mit angeschmolzenen Glasstückchen bei *e* und *f* im Rohre *A*. In das Rohr *C* wird ein Trichterrohr gehängt, welches fast bis auf den Boden von *C* reicht. Die Wirkung des Apparats ist nunmehr leicht verständlich. Die Flüssigkeit, welche extrahiert werden soll, wird mittels einer Pipette oder durch ein Trichterrohr in den Raum *x* gebracht. Die Ätherdämpfe, welche aus *K* aufsteigen, gehen durch *B*, erwärmen alsdann den Raum *x* und gehen weiter um *e*, bis in den Kühler *D*. Die Äthertropfen fallen in das Trichterrohr zurück, gehen durch die Flüssigkeit in *x*, sättigen sich dort mit einem Alkaloïd, Fett u. s. w., und steigen neben dem Trichterrohr in die Höhe, um durch die Löcher bei *c* wieder in das Kölbchen *K* hinunter zu fallen. Die Gewichtszunahme des leer gewogenen Kölbchens, nachdem die Extraktion beendigt, der Äther aus ihm abgedunstet, und der Kolbeninhalt durch genügend langes Stehen im heifsen Trockenschrank oder im Exsiccator, wasserfrei geworden ist, ergiebt die Menge der durch Extraktion aus der angewandten Flüssigkeit gewinnbaren Substanz.

Für gröfsere Flüssigkeitsmengen sind derartige Apparate ebenfalls konstruiert worden, so von Neumann,[2] von Tscherniak[3] und von Hagemann[4]. Des letzteren Abbildung, die wir in der Form, wie er am Stativ zu befestigen ist, Paul Altmann-Berlin, N.W. verdanken, nebst seiner Beschreibung lassen wir hier folgen.

Hagemann bringt die zu extrahierende Flüssigkeit in den Behälter *A*, so dafs sie denselben beispielsweise bis zum Niveau *a* anfüllt. Das Extraktionsmittel (gewöhnlich Äther) befindet sich im Kolben *B* und wird dort im Wasserbade zum Sieden erhitzt. Seine Dämpfe gelangen durch R_2 in eine aus Glas gefertigte, oben und seitlich mit vielen feinen Öffnungen versehene Spirale *S*, aus der sie in sehr feiner Verteilung in die zu extrahierende Flüssigkeit eintreten; sie kondensieren sich und steigen in Gestalt unzähliger kleiner Tröpfchen langsam in die Höhe. Oben sammelt sich allmählich eine Ätherschicht an, die, sobald sie die Höhe *b* erreicht hat, durch das Rohr R_1 selbstthätig in das Siedegefäfs *B* zurückfliefst.

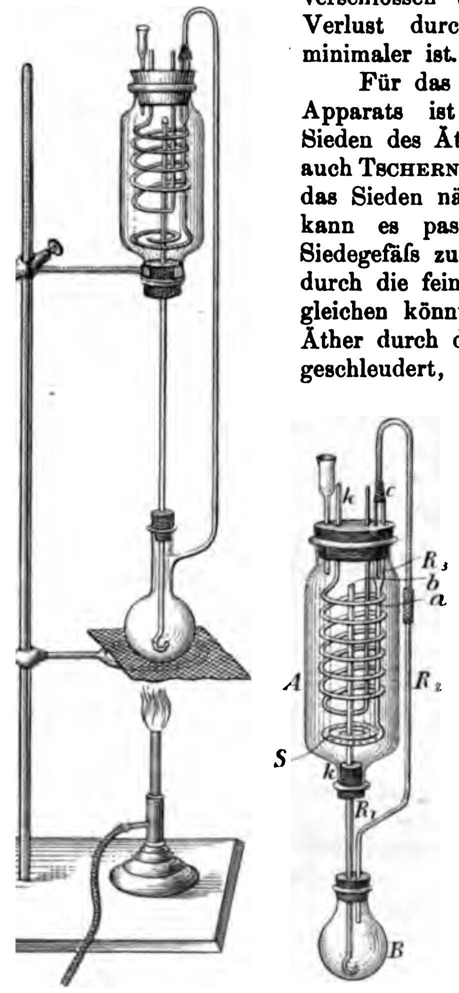
Damit sich die Flüssigkeit in *A* nicht im Laufe des Betriebes auf die Siedetemperatur des Äthers erwärmen kann — dieses würde ein heftiges Aufwallen der ganzen Masse zur Folge haben, so dafs aufser der ätherischen Lösung auch wässrige Flüssigkeit in den Kolben *B* gelangen müsste — ist

---

[1] *B.* 28. 2387. — [2] *B.* 18. 3061. — [3] *B.* 25. 3651. — [4] *B.* 26. 1975.

ngung einer Kühlschlange k, etwa von der in der Abbildung wieder-
ı Form, unerläſslich. Eine andere Kondensationsvorrichtung für etwa
üchtigenden Äther ist, wie die Erfahrung lehrt, vollkommen über-
a das Extraktionsgefäſs A oben durch einen Kork, wenn auch nicht
h, so doch in einer eine gröſsere Luftzirkulation verhindernden Weise verschlossen werden kann, und daher der Verlust durch verdunstenden Äther ein minimaler ist.

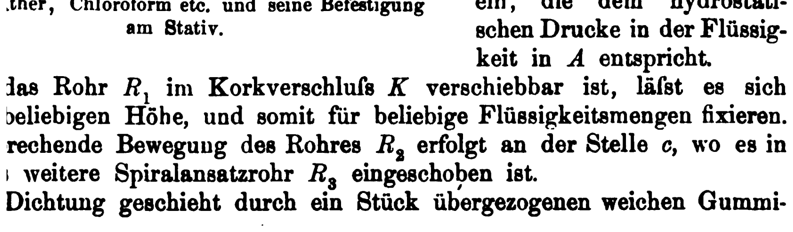
Für das ordentliche Funktionieren des Apparats ist ein gleichmäſsiges, ruhiges Sieden des Äthers in B erforderlich, worauf auch TSCHERNIAK besonders hinweist. Findet das Sieden nämlich nur stoſsweise statt, so kann es passieren, daſs der Druck im Siedegefäſs zu groſs wird, als dass er sich durch die feinen Öffnungen der Spirale ausgleichen könnte. Infolge dessen wird der Äther durch das Rohr R_1 in das Gefäſs A geschleudert, flieſst zwar nachher wieder zurück, jedoch verhindert dieser Vorgang natürlich eine gleichmäſsige, rasche Extraktion.



Apparat zum Extrahieren von Flüssigkeiten
.ther, Chloroform etc. und seine Befestigung am Stativ.

Nach HAGEMANN erzielt man ein solches gleichmäſsiges Sieden einfach durch ein in den Äther gegebenes etwa erbsengroſses Stückchen eines unglasierten porösen Thontellers, was Verfasser durchaus bestätigen kann. Auf die Mittel zur Verhinderung des Siedeverzuges in beliebigen Fällen kommen wir übrigens im Abschnitt „Destillation" ausführlich zurück.

Bei ordnungsgemäſsem Gange der Extraktion stellt sich im Rohre R_1 eine Äthersäule in der Höhe ein, die dem hydrostatischen Drucke in der Flüssigkeit in A entspricht.



das Rohr R_1 im Korkverschluſs K verschiebbar ist, läſst es sich
beliebigen Höhe, und somit für beliebige Flüssigkeitsmengen fixieren.
rechende Bewegung des Rohres R_2 erfolgt an der Stelle c, wo es in
weitere Spiralansatzrohr R_3 eingeschoben ist.
Dichtung geschieht durch ein Stück übergezogenen weichen Gummi-

schlauch, der nur so eng gewählt wird, dafs sich das Rohr R_2 noch leicht verschieben läfst. Um einen vollständigen Abschlufs des Gummis von den Ätherdämpfen zu bewirken, was übrigens in den meisten Fällen gar nicht nötig ist, bringt man zwischen die beiden Rohrwandungen einen Tropfen Wasser, der, durch Kapillarität festgehalten, den Zutritt der Ätherdämpfe zum Gummi völlig verhindert.

Der gröfseren Beweglichkeit halber empfiehlt es sich, das Rohr R_2 noch an einer anderen Stelle zu teilen und einen ähnlichen, auf der Abbildung nicht erst angegebenen Verschlufs anzubringen.

Durch geringfügige Abänderungen läfst es sich ermöglichen, den beschriebenen Apparat auch für Extraktionsmittel, die spezifisch schwerer sind als die zu extrahierende Flüssigkeit, verwendbar zu machen.

Man stellt zu dem Zwecke die Spirale S in den oberen Teil der Flüssigkeit ein, bringt darüber einen Schlangenkühler an, schiebt über das Abflufsrohr R_1 ein zweites, etwas weiteres, oben und unten offenes Rohr, und giefst aufserdem vor Beschickung des Ganzen etwas Extraktionsmittel, z. B. Chloroform auf den Boden des Gefäfses A. In diesem Falle werden die Chloroformdämpfe zunächst nach oben geschleudert und fallen dann als kondensierte Tröpfchen zu Boden. Die sich unten ansammelnde Lösung steigt zwischen dem äufseren und inneren Rohr in die Höhe und fliefst darauf bei passender Stellung von R_1 in das Siedegefäfs zurück.

Das Dichten von Korken, die Gefäfse mit heifsem Äther, Benzol etc. verschliefsen, ist bekanntlich sehr schwierig. NEUMANN[1] schlägt als Dichtung Chromgelatine vor, die, nachdem sie dem Licht ausgesetzt worden, in Wasser und den obengenannten Lösungsmitteln unlöslich ist, und dieses wird wohl die beste Methode sein. Man bestreiche deshalb die zu dichtenden Stellen des Apparats mit Hilfe eines Pinsels mit dieser Gelatine und belichte sie sodann zwei Tage lang. Solche Chromgelatine bereitet man durch Lösen von 4 Teilen Gelatine in 52 Teilen kochenden Wassers, Filtrieren und Zusatz von einem Teil Ammoniumdichromat.

Über das Abdichten von mit Schliffstellen versehenen Apparaten finden wir später bei der Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes Ausführliches.

Wir finden im vorangehenden Abschnitt besondere Angaben über das Ausschütteln von:

Benzoesäure S. 12.
Bromäthyl S. 11.
Cocain S. 7
Dekahydrochinolin S. 11.
Diazobenzolsulfosäure S. 10.
Diazokörper S. 13.
Essigsäure S. 7.
Harn S. 8.
Harnfarbstoffe S. 13.
Hippursäure S. 12.
Kaliumsalze S. 14.
Methylenrot S. 13.
Solanin S. 12.
Tetrahydrophtalsäure S. 6.

Bäder.

a) Wasserbäder.

Um Körper gleichmäfsiger, als über der freien Flamme möglich ist, zu erwärmen, bedient man sich der Bäder. Diese dienen also dazu, die direkte Wirkung des Feuers auszuschliefsen, um so ein übermäfsiges Erhitzen der Substanzen und Zerspringen der Gefäfse möglichst zu vermeiden.

[1] *B.* 18. 3064.

Man benutzt Wasserbäder, Kochsalz-, Salpeter- und Chlorcalciumbäder. Diese letzteren greifen auf die Dauer Kupfer so stark an, daſs man mit ihnen in emaillierten Töpfen arbeiten muſs. Gesättigte Kochsalzlösungen sieden nach GERLACH[1] bei 108°, gesättigte Natriumnitratlösungen bei 120°, gesättigte Chlorcalciumlösungen nach LEGRAND[2] bei 180°. Auch Glycerin-,[3] Toluol- u. s. w. -Bäder[4] werden benutzt.

Wasserbäder hält man, wenn angänglich, durch einen seitlichen, von der Wasserleitung gespeisten Überlauf, auf dauernd gleichem Niveau, um ihr Trockenbrennen zu verhüten.

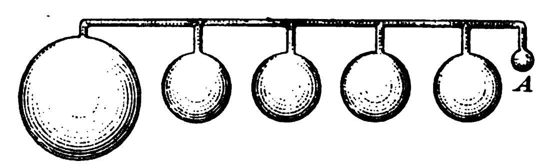


Fig. 8. Wasserbadbatterie (von oben gesehen).

Verfasser hat seit etwa 10 Jahren 5 miteinander verbundene Wasserbäder in der abgebildeten Art, welche die Anordnung sofort verständlich macht, an der Rückwand eines Abzuges stehen, deren Füllung durch den ihnen gemeinschaftlichen Überlauf *A*, dessen genauere Wiedergabe wir auf Fig. 9 finden, besorgt wird. Trotz sehr starker Benutzung genügt bei dem Königsberger Leitungswasser eine vierteljährliche Reinigung vollkommen, um jede Verstopfung auszuschlieſsen.

Die Temperatur eines Bades muſs im allgemeinen 20—30° höher als diejenige der Flüssigkeiten, die in ihm zu vollem Sieden erhitzt werden sollen, sein. Daher stammt der Gebrauch, Kolben mit abzudestillierendem Alkohol in das siedende Wasser des Wasserbades zu setzen, weil auf dem Wasserbade, also im Dampfe desselben, kein genügend schnelles Destillieren zu erreichen ist. Kolben dagegen mit Äther setzt man stets nur auf das Wasserbad, weil für sie diese Temperatur mehr als ausreichend ist. Aber Essigester muſs man bereits wieder in das siedende Wasser setzen, will man seine Geduld nicht auf eine zu harte Probe gestellt sehen. In das Wasser solcher Bäder thut man gut, ein Tuch zu legen, um das Zerschlagen der Kolben auf dem harten Boden zu vermeiden.

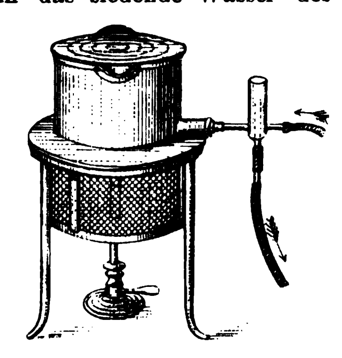


Fig. 9. Wasserbad mit Schutzhülse und Überlauf.

Hat man auf dem Wasserbade Äther und ähnliche leicht Feuer fangende Stoffe abzudampfen, so läſst man, um Entzündung zu vermeiden, die Flamme, welche das Bad erhitzt, innerhalb eines engmaschigen Drahtnetzes brennen, wie es nebenstehend abgebildet und bei den DAVYschen Sicherheitslampen seit etwa 100 Jahren im Gebrauch ist.

---

[1] *Z. A.* 26. 427. — [2] *Ann.* 17. 34. — [3] *Zeitschr. anorg. Chem.* I. 1.
[4] TITZE, *Dissertation*. Greifswald 1890.

Hat man wässrige Lösungen im Wasserbade auf die Temperatur von 100° zu erhitzen, ohne dafs Wasser aus ihnen abdunsten soll, so kann man sich der nicht gerade bequemen Einschlufsröhren, oder der Verschlufsflaschen wie sie für Selterwasser und Bier jetzt üblich sind, bedienen. Wenn es sich jedoch um quantitative Zwecke handelt, wird das Verfahren KÜSTERS[1] vorzuziehen sein, wie er es bei Gelegenheit der quantitativen Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffe mittels wässriger Pikrinsäurelösung (siehe im speziellen Teile des Buches den Schlufs des Abschnittes „Acylieren") vorgeschlagen hat. Ein nicht zu dünnwandiger Kolben wird mit einem guten Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen Durchbohrung eine etwa 7 cm lange Röhre geht, die ohne grofse Mühe verschoben werden kann, und am unteren Ende zugeschmolzen ist. Etwa $1^1/_2$ cm oberhalb dieses Endes ist ein kleines, seitliches Loch eingeblasen, so dafs die Flasche durch dieses hindurch ausgepumpt werden kann, wenn die Röhre genügend tief eingeschoben ist. Nach vollendetem Evakuieren zieht man, während die Pumpe noch wirkt, alsdann die Röhre so weit empor, dass das zugeschmolzene Ende mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet, wodurch die Kommunikation des Flascheninnern mit der Umgebung unterbrochen wird. Pafst alles gut, und hat man Stopfen und Röhre beim Einsetzen schwach angefeuchtet, so hält die Flasche die Leere tagelang unverändert, so dafs man sie auf dem Wasserbade erhitzen kann, ohne dafs Überdruck in ihr entsteht. Nach dem Erkalten läfst man dann durch Hinunterschieben der Röhre wieder Luft in die Flasche eindringen, bevor man sie öffnet.

b) Ölbäder und Metallbäder.

Höhere Temperaturen als mit Wasserbädern erreicht man mit Öl-, Paraffin-, Diphenylamin-[2] oder Schwefelsäurebädern. Von diesen gestatten die Diphenylaminbäder bis zu Temperaturen von 310° zu gehen.

Ihnen sind aber Metallbäder, bei denen die übelriechenden bezw. scharfen Dämpfe der Heizflüssigkeiten fortfallen, bei weitem vorzuziehen, weil man es nicht nötig hat, mit ihnen unter Abzügen zu arbeiten. Sie bestehen aus Metalllegierungen, die sich in einem gufseisernen Gefäfse befinden.

Nimmt man WOODsche[3] Legierung (1—2 Teile Cadmium, 2 Teile Zinn, 7—8 Teile Wismuth), deren Schmelzpunkt bei 71° liegt, oder ROOSEsches Metall (2 Teile Wismuth, 1 Teil Blei und 1 Teil Zinn) vom Schmelzpunkt 95°, so wird man auch sie schon bei sehr niedrigen Temperaturen verwenden können. Andrerseits kann man diese Metallgemische in dem gufseisernen Gefäfse bis fast zum Glühen erhitzen. Für höhere Temperaturen wird man aber der Billigkeit halber ein Metallgemisch aus 1 Teil Blei und 1 Teil Zinn, das bei 200°, oder geradezu reines Blei, das gegen 300° schmilzt, vorziehen.

SMITH und DAVIES[4] empfehlen beim Arbeiten mit Metallbädern, den in das Metall tauchenden Teil des Kolbens mit Lampenrufs zu bedecken, wodurch das Metall ihm beim Herausnehmen nicht anhaftet.

---

[1] *B.* 27. 1102. — [2] *B.* 32. 1277. — [3] *B.* 27. 875. — [4] *J. Ch.* 1880. 1. 413.

c) Trockene Bäder.

Trockene Bäder sind Schalen, in welche man gesiebte Gufseisenspäne giebt. Man benutzt sie unter anderem für Rückflufskühler, die tagelang in Arbeit bleiben sollen, auch wenn diese alkoholische resp. ätherische Lösungen enthalten, weil eben das Nachfüllen der Wasserbäder, wenn sie auch an und für sich in diesem Falle ausreichen würden, fortfällt. An Stelle der Gufseisenspäne werden auch Graphit und, mit viel geringerem Erfolge, Sand benutzt, weil Sand die Wärme gar so schlecht leitet.

Ganz ausgezeichnet für Zwecke aller Art sind Luftbäder verwendbar, durch die ein heifser Luftstrom cirkuliert, und zwar speziell in der ihnen neuerdings von LOTHAR MEYER[1] gegebenen Form. Eine Beschreibung derselben soll hier nicht gegeben werden, da man sie sich kaum anfertigen lassen, sondern sie fertig beziehen wird.

Destillation.

Im Nachstehenden finden wir Angaben über:

Die einfache Destillation nebst Kühlvorrichtungen.
Die fraktionierte Destillation nebst Verhalten der jetzt bis 650° brauchbaren Thermometer von üblicher Form.
Die Kolonnenaufsätze.
Die Rückflufskühlung.
Die Destillation im einfachen und überhitzen Dampfstrom, sowie im Alkohol- und Ätherdampf.
Die trockene Destillation und das Verhalten der Salze dabei.
Die Destillation im luftverdünnten Raume nebst den dazu nötigen Luftpumpen, Sicherheitsvorrichtungen, Vakuummetern und geeigneten Destillationskolben.
Die geeignete Tiefe des Minderdrucks.
Die Destillation beim Vakuum des Kathodenlichts.
Die Destillation unter Überdruck.

Zweck der Destillation ist die Trennung flüchtiger von nicht-flüchtigen Körpern. Zweck der fraktionierten Destillation ist die Reindarstellung von Körpern durch ihre Ausführung unter genau eingehaltenen Bedingungen.[2]

Zu destillierende Flüssigkeiten erhitzt man in einer gläsernen oder metallenen Retorte, bezw. einem solchen Kolben, und benutzt im Laboratorium ganz allgemein die nach LIEBIG benannte Kühlvorrichtung zum Verdichten der bei der Destillation übergehenden Produkte.

Doch ist der „LIEBIGsche Kühler“ nicht von LIEBIG, wie KAHLBAUM[3] nachgewiesen hat, sondern von WEIGEL erfunden worden, der ihn in seiner im Jahre 1771 erschienenen Dissertation beschrieben hat.

Retorten, die bei oberhalb 200° siedenden Flüssigkeiten zumeist den Kolben vorzuziehen sind, verbindet man mit Kühlern mittels eines Vorstofses,

---

[1] *B.* 22. 879.

[2] Die besonderen Vorsichtsmafsregeln, welche die Reindarstellung von destilliertem Wasser erfordert, finden sich in den „*Untersuchungen über die chemischen Proportionen*“ etc., von STAS, übersetzt von ARONSTEIN. Leipzig 1867, S. 110, sowie auch *B.* 24. 1492 angegeben.

[3] *B.* 29. 69.

durch den vermieden wird, dafs die übergehenden Gase längere Zeit mit Korl oder Kautschuk in Berührung kommen.

An Kolben, aus denen destilliert werden soll, schmilzt man womöglicl ein seitliches, anfangs aufwärts gebogenes Rohr an, wie es die Abbildun zeigt, welches ihre bequeme Verbindung mit dem Kühlrohr gestattet un

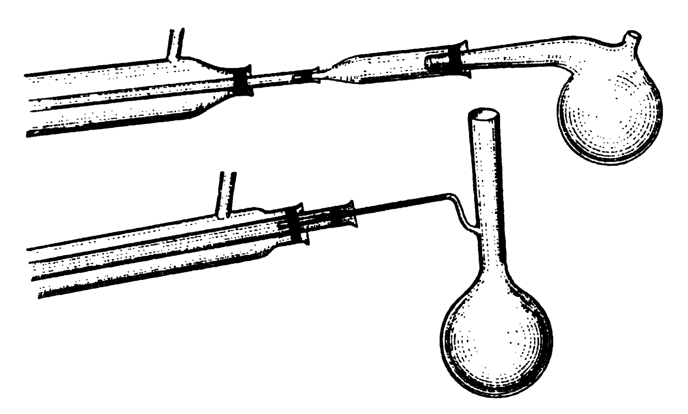


Fig. 10. Verbindung von Retorten und Kolben mit Kühlern.

die Gase ebenfalls vor Berührung mit Kork oder Kautschuk schützt. Di Aufbiegung des Glasrohres verhindert, dafs unvorsichtig in den Kolben ge gossene Flüssigkeiten während des Eingiefsens durch das seitliche Rohr ab fliefsen können.

Stellt man die Verbindung des Kolbens mit dem Kühlrohr durch ein durch den Stopfen des ersteren geführtes, passend gebogenes Glasrohr her, so schneidet man dieses, wie Fig. 11 zeigt, schief ab, und damit die sich an dasselbe anhängenden Tropfen nicht vom Destillat mit übergerissen werden, sondern in den Kolben zurückfallen, versieht man es ein wenig über dem Ende mit einem Loche, welches den Gasen ungehinderten Durchgang gestattet.

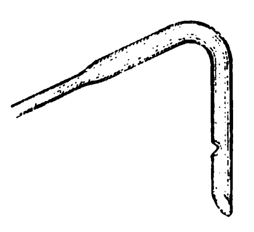


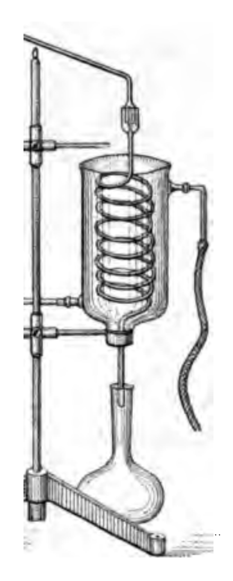
Fig. 11. Destillationsrohr.

Um die Kühler bequem mit der Retorte oder dem Kolben verbinden zu können, darf das innere Kühlrohr nicht zu eng sein. Da aber andererseits ein Kühlrohr seinen Zweck um so besser erfüllt, je enger es ist, bedient man sich, um beiden Forderungen gerecht zu werden, etwa folgender Vorrichtungen.

An das eigentliche Kühlrohr, welches beliebig eng gewählt werden kann, schmilzt man ein weiteres Stück Glasrohr an, welches dann die Verbindung in gewöhnlicher Weise herzustellen gestattet, oder man legt in ein weites Kühlrohr ein engeres Rohr von passender Dimension, welches an beiden Seiten zugeschmolzen ist, und damit es nicht der Länge nach aufliegt, an verschiedenen Stellen Höcker trägt. Um sein Durchfallen durch das weite Kühlrohr zu vermeiden, ist dieses am unteren Ende einseitig eingedrückt. Selbst verhält-

ɩurze Kühler, durch welche Ätherdampf grofsenteils gasförmig durch-
ıtten nach Einlage einer solchen Röhre, diesen rasch ohne Verlust
ieren.

ȝt trotz dieser verstärkten Kühlung Wasser als Kühlflüssigkeit nicht, so pflegt man dem Kühlrohr Schlangenform zu geben, um es auf verhältnismäfsig bedeutende Länge in Eis oder Kältemischungen (siehe das Nähere über diese im Abschnitt „Krystallisation") betten zu können, wie es Fig. 12 wiedergiebt. Die daneben vorhandene Einrichtung für Wasser-Zu- und Abflufs weist zugleich darauf hin, dafs solche schlangenförmigen Kühler wegen ihrer bedeutenden Länge auch manchesmal mit Wasserkühlung noch brauchbare Resultate geben werden, wo die geraden Kühler bereits versagen.



Kühler für Verwendung
ɔder Kältemischungen.

Für feinere Untersuchungen mufs man bei Destillationen durchaus höhere Apparate, als es Retorten und gewöhnliche Rundkolben sind, anwenden, um nicht durch den teilweise mit über gerissenen Inhalt des zu Destillierenden zu Irrtümern veranlafst zu werden. Einen der seltsamsten Fälle auf diesem Gebiete, von höchstem wissenschaftlichem Interesse, hat wohl Berzelius[1] im Jahre 1830 aufgeklärt.

Gmelin verteidigte damals noch die Ansicht derer, welche die Milchsäure entschieden für Essigsäure hielten, die durch Destillation mit Wasser ganz gereinigt werden könne, indem
ɜsem Wege in letztere übergehe. Scheele hatte 1780 überhaupt zuerst
dafs in der sauren Milch, deren Sauerwerden man bis dahin auf Essig-
g zurückgeführt hatte, eine besondere Säure, eben die Milchsäure, sich
lin sah in der Milchsäure eine mit einem tierischen Stoff verbundene Essig-
was ihn hauptsächlich zu seiner Annahme veranlafste, war, dafs er
estillation milchsäurehaltiger Flüssigkeiten ein Destillat bekam, welches
ier schwach rötete, und nach Zusatz von Barythydrat abgedunstet, schliefs-
ıutchen hinterliefs, aus dem Schwefelsäure den Geruch nach Essigsäure ent-
Berzelius wiederholte die Versuche, kam auch zum gleichen Resultate wie
r fand er, dafs der Geruch von Spuren Salzsäure, nicht Essigsäure her-
lche Salzsäure der nicht völlig von dieser freien Milchsäure entstammte.
eidung der Streitfrage vermischte er alsdann milchsaures Kalium mit Wein-
ringem Überschufs und destillierte das Gemenge mit aller Vorsicht, bis etwa
ȝangen waren. Das Destillat, darauf abgedunstet, gab etwas Milchsäure,
ıd des völligen Eintrocknens erschienen Krystalle, die bei der Auflösung
eine Spur von saurem weinsaurem Kalium zurückliefsen.

us geht, wie Berzelius sagt, hervor, wie selten es bei einem so niedrigen
sapparat, wie es eine Glasretorte ist, ganz zu verhindern gelingt, dafs eine
ı feinen Nebels, der aus dem Springen der Bläschen beim Kochen entsteht,
asserdämpfen in den Retortenhals und von da ins Destillat übergerissen
beim Umdestillieren verlor dann sein Destillat jede Spur von Säure und
rtrat, was nicht hätte geschehen können, wenn in ihm Essigsäure vorhanden
äre, womit er gezeigt hatte, dafs Milchsäure durch Destillieren nicht in
übergehen kann.

---

ggendorf. Ann. 19. 26.

Fraktionierte Destillation.

Bei fast allen Destillationen ist es nötig, die Temperatur des über dem siedenden Flüssigkeit befindlichen Dampfes zu wissen, und alle Siedepunkts-angaben beziehen sich, falls nicht ausdrücklich etwas anderes gesagt ist, hierauf. Daraus folgt, dafs man Thermometer stets so im Destillationsapparat zu befestigen hat, dafs sie sich einige Centimeter über der siedenden Flüssig-keit befinden.

Unter einer fraktionierten Destillation versteht man nun eine solche, bei der immer diejenigen Teile des Destillats getrennt aufgefangen werden, wäh-rend deren Übergehens das Thermometer gar nicht oder nur innerhalb sehr geringer Grenzen geschwankt hat. Durch genügend oft wiederholte Destilla-tion dieser Teile gelangt man schliefslich zu einem Produkt, welches, während das Thermometer längere Zeit nicht mehr oder kaum seinen Stand änderte, überging. Man ist dann, abgesehen von verschwindend wenigen Ausnahmen durch die fraktionierte Destillation zu einem chemisch reinen Destillat gelangt.

Thermometer werden sehr häufig zerbrechen, wenn man sie direkt durch Korke oder Kautschuk-stopfen schiebt, und noch öfter wird dieses ein-treten, wenn man sie nach der Benutzung aus denselben herausziehen will. Um dieses unange-nehme Vorkommnis zu vermeiden, bedient man sich einer an die Stopfbüchsen der Maschinen erinnernden Vorrichtung.

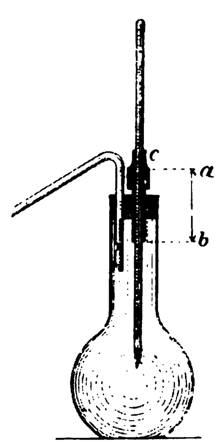


Fig. 13. Befestiger von Thermometern im Stopfen.

Durch den Stopfen geht eine Glasröhre *a b*, weit genug, um das Thermometer durch sie durch-führen zu können. Über das äufsere Ende dieses Rohres zieht man ein nicht zu weites Stück Gummischlauch *c*, welches nach dem Durchschieben des Thermometers es nunmehr festhält. Mit dieser Vorrichtung kann man nach vollständiger Mon-tierung der Apparate das Thermometer leicht in dieselben einführen und ebenso leicht nach be-endeter Operation aus ihnen wieder entfernen.

Hat man komplizierte Destillationsapparate zusammengesetzt, an denen sich schliefslich eine oder mehrere Stellen als nicht ganz dicht erweisen, so kann man sich so helfen, dafs man mittels der Luftpumpe durch den ganzen Apparat einen schwachen Luftstrom saugt, durch den dann das Austreten von Dämpfen aus ihm zur Unmöglichkeit wird.

Wenn es sich irgendwie erreichen läfst, nimmt man die Siedepunkts-bestimmungen der destillierenden Flüssigkeiten so vor, dafs sich das Thermo-meter bis zur angezeigten Temperatur im Dampfe der siedenden Flüssigkeit befindet, indem man Kölbchen mit genügend hoch angeschmolzenem seitlichen Rohr benutzt. Das läfst sich aber nur in den wenigsten Fällen bewerk-stelligen; meist wird ein Teil des Thermometers aus dem Dampfe herausragen, und dann ist es nötig, für diesen Teil eine Korrektur anzubringen.

v. Baeyer[1] hat den ausgezeichneten Vorschlag gemacht, diese Kor-
ur so vorzunehmen, daſs man eine Flüssigkeit von ähnlichem, aber genau
ınntem Siedepunkt, in demselben Apparat destilliert. Man eleminiert
diese Weise nicht nur die Fehler des Thermometers, sondern auch den
ɫluſs des Barometerstandes. Es wäre wünschenswert, daſs Sammlungen
ırtiger Flüssigkeiten zu kaufen wären, wie man z. B. Härteskalen kauft.
Nach Kopp[2] verfährt man zur Feststellung der nötigen Korrektur
ındermaſsen: In den Tubulus der Retorte, in welcher die Flüssigkeit
tzt werden soll, setzt man vermittelst eines durchbohrten Korkes das
rmometer ein und notiert die Stelle der Thermometerskala während des
tillierens. Ein zweites mittels eines Stativs verschiebbares Thermometer
gt man mit seiner Kugel dicht an die Röhre des eingesetzten Ther-
ıeters an die Mitte des Quecksilberfadens, welcher bei der Siedepunkts-
immung in der Thermometerröhre über den Kork herausragt. Zweck-
ıig ist es noch, durch einen horizontalen Schirm dicht über dem Kork
Einfluſs der Flamme auf die den herausragenden Quecksilberfaden um-
ınde Luft zu vermindern. Der korrigierte Siedepunkt ist dann gleich
· $N(T - t)$ 0,000154, wo T der direkt abgelesene Siedepunkt, t die Tem-
ıtur des Hilfsthermometers und N die Länge des herausragenden Queck-
ırfadens von der Mitte des Korkes bis zu T ist.
Der Siedepunkt jeder Flüssigkeit hängt aber auch von dem auf ihr
ınden Atmosphärendruck ab. Nach Landolt[3] ermäſsigt er sich in der
e des Normalbarometerstandes für je 1 mm Minderdruck um 0,043°. Zur
ist es mit Unrecht Gebrauch anzugeben, bei welchem Luftdruck der be-
ende Siedepunkt bestimmt ist, statt ihn auf den Normaldruck umzurechnen.

Städel und Hahn[4] haben einen Apparat konstruiert, welcher es gestattet, Destil-
nen und Siedepunktsbestimmungen bei beliebig variiertem Luftdruck auszuführen.
der Seltenheit derartiger Bestimmungen, abgesehen von den Destillationen im
t luftverdünnten Raume, die weiterhin zu besprechen sind, soll hier nur auf den
arat hingewiesen werden. Die Angriffe,[5] welche er erfahren hat, haben sie als
ırechtigt zurückgewiesen; doch hat Schumann[6] später noch Verbesserungen des-
ın angegeben.

Thermometer.

Betreffs der Thermometer ist etwa folgendes hier von Interesse. Zincke[7]
zuerst zwecks leichterer Handhabung für höher siedende Flüssigkeiten
rmometer zur Benutzung empfohlen, bei denen die dicht über der Kugel
nnende Graduierung bereits 100° zeigt, wodurch, ohne die Thermometer
zu lang zu machen, die einzelnen Grade nicht zu nahe aneinander fallen.
Gräbe[8] hat dann kurze Thermometer zu verwenden vorgeschlagen, deren
ıcksilberfaden ganz von Dampf umgeben ist, bezw. nur wenig aus diesem
ıusragt, so daſs ihr Fehler äuſserst gering wird. Mit jedem beliebigen
rmometer kann man dann auch die korrigierten Siedepunkte erhalten,
n man es mit vier genau kontrollierten vergleicht, von denen das erste
100° ausreicht, bei dem zweiten der tiefste Punkt bei 100°, bei dem
ten bei 216—218° (Siedepunkt des Naphtalins), bei dem vierten bei

[1] *B.* 26. 233. — [2] *Ann.* 94. 263. — [3] *Ann. Suppl.* 6. 175. — [4] *Ann.* 195. 218.
[5] *B.* 13. 839. — [6] *Poggend. Ann.* 212. 44. — [7] *Ann.* 161. 95. — [8] *Ann.* 238. 320.

304—306° (Siedepunkt des Benzophenons) liegt. Die Vergleichung ist natürlich unter möglichst ähnlichen Bedingungen vorzunehmen.

Anschütz (Destillation unter vermindertem Druck, Bonn 1887. 16) teilt mit, dafs er zur Erzielung einer noch gröfseren Genauigkeit die Thermometerskala auf sieben kurze Thermometer verteilt habe, deren Grade noch in Fünftel geteilt sind, wodurch das Herausragen des Quecksilberfadens aus dem Dampfe siedender Flüssigkeiten wohl immer vermieden werden kann. Solche Thermometerreihen sind von gröfseren Apparatenhandlungen käuflich zu beziehen.

Wir kommen nunmehr zu jenen seit dem Jahre 1890 erfolgreich durchgeführten Bestrebungen, Quecksilberthermometer auch oberhalb des Siedepunkts des Quecksilbers, also oberhalb 360°, noch in gewöhnlicher Weise verwendbar zu machen, und wollen bei diesen Mitteilungen den Angaben Mahlkes[1] folgen.

Thermometer gewöhnlicher Konstruktion, bei denen sich doch in der Kapillare oberhalb des Quecksilbers ein Vakuum befindet, sind nach ihm nur für Temperaturen bis etwa 300° brauchbar, weil das Quecksilber, wenn man sie noch höher erhitzt, in ihnen ins Sieden gerät. Steht das Quecksilber in der Kapillare aber unter Druck, so tritt das Sieden erst bei höherer Temperatur ein, und die Grenze für die Gebrauchsfähigkeit dieser Instrumente kann auf diese Weise erweitert werden. So sind seit dem Jahre 1890 auf Anregung der physikalisch-technischen Reichsanstalt Thermometer aus dem Jenenser Glase 16^{III} hergestellt worden, die bis zur Erweichungstemperatur dieser Glasart, 450°, zuverläfsige Angaben liefern. Sie wurden in der Weise hergestellt, dafs der Raum in der Kapillare oberhalb des Quecksilbers mit Stickstoff unter gewöhnlichem Atmosphärendruck gefüllt, und die Gröfse dieses Raumes genau so bemessen wurde, dafs beim Erhitzen der Thermometer das emporsteigende Quecksilber den darüber befindlichen Stickstoff so weit komprimierte, um durch den so entstehenden Druck bei 450° noch am Sieden verhindert zu werden.

Bei Anfertigung von Instrumenten für noch höhere Temperaturen mufs man aber den Stickstoff unter einem gröfseren als dem einfachen Atmosphärendruck einführen. Ein Verfahren hierzu ist von Schott[2] angegeben worden. Ein neu hergestelltes Jenenser Glas mit der Bezeichnung 59^{III} gab hierzu die Anregung. Diese Glasart, ein Borosilikatglas, eignet sich ihrer geringen thermischen Nachwirkung wegen besonders zu thermometrischen Zwecken und besitzt überdies eine Erweichungstemperatur, welche um 100° höher liegt, als bei dem Glase 16^{III}.

Aus diesem Glase lassen sich also Thermometer anfertigen, die noch in Temperaturen bis zu 550° Verwendung finden können. In solchen besitzt jedoch das Quecksilber eine Spannung von mehr als 17 Atmosphären, so dafs man genötigt ist, den Raum in der Kapillare oberhalb des Quecksilbers unter einem Druck von nahezu 20 Atmosphären mit einem gegen das Quecksilber indifferenten Gase zu füllen, um sein Sieden zu verhindern. Am einfachsten geschieht dies vermittelst flüssiger Kohlensäure, welche nicht nur ein an sich geeignetes Gas ist, sondern zugleich auch bei seiner Entnahme aus Stahlflaschen den Druck in mehr als ausreichendem Mafse liefert. Unter Benutzung

---

[1] *B.* 26. 1815. — [2] *Zeitschr. f. Instrumentenkunde* 1891. 330.

dieses Hilfsmittels ist es möglich, derartige Thermometer ohne Aufwand großer Mittel und deswegen zu einem verhältnismäßig billigen Preise zu liefern. Auf diese Weise wurden in der Reichsanstalt Instrumente hergestellt, die an Zuverlässigkeit ihrer Angaben gewöhnlichen Thermometern in keiner Weise nachstehen, selbst wenn sie bis 550° erhitzt werden. Erst beim Erhitzen darüber hinaus, bis gegen 560°, wurden die Gefäße derselben so weich, daß sie durch den inneren Druck erweitert und so ihre Nullpunkte um wesentliche Beträge erniedrigt wurden.

Beim Gebrauche solcher Thermometer in den höchsten für diese zulässigen Temperaturen stellt sich jedoch auch hier wieder jener erwähnte Übelstand ein, welcher der Abhilfe bedarf. Man ist zum Zwecke der Ablesung genötigt, einen Teil des Quecksilberfadens aus dem Temperaturbad herausragen zu lassen. Der Faden besitzt also nicht die gleiche Temperatur wie das Gefäß des Thermometers, und dieser Umstand macht eine Korrektur der Angabe des Instruments nötig, welche bei den in Frage kommenden Temperaturen bis 40° betragen kann.

Zu ähnlichen Resultaten wie hier MAHLKE kamen auch MEYER und GOLDSCHMIDT,[1] die ein sehr einfaches Luftthermometer, welches bei chemischen Arbeiten zur Verwendung kommen kann, angegeben haben, indem sie fanden, daß solche neueren unter Druck gefüllten Quecksilberthermometer bei Temperaturen von über 400° eine Korrektion von 29° nötig machten.

Die Verhältnisse, unter denen sich der herausragende Faden befindet, sind nun äußerst wechselnde, so daß die für diese Korrektion aufgestellten älteren Formeln nicht allgemein giltige Werte liefern und nach Anwendung derselben noch Fehler bis zur Hälfte der gesamten Korrektion verbleiben können. Selbst wenn man diese dadurch zu bestimmen sucht, daß man in der Mitte des herausragenden Teils des Quecksilberfadens ein Hilfsthermometer anbringt, verbleiben noch nennenswerte Fehler, da einmal das zweite Thermometer nur ausnahmsweise die mittlere Temperatur des ersten anzeigen wird, und zweitens die Stelle, von der ab der Faden eine andere Temperatur als das Gefäß besitzt, selten genau bestimmt werden kann.

Beide Fehlerquellen kann man nun durch Anwendung eines von MAHLKE[2] angegebenen Hilfsinstruments vermeiden, das die gesuchte Korrektion unmittelbar abzulesen gestattet. Dasselbe besteht in einem Thermometer, welches aus zwei Kapillaren, einer weiteren und einer engeren, zusammengesetzt ist. Die weitere bildet das Gefäß des Thermometers, so daß dieses sich von einem gewöhnlichen Thermometer dadurch unterscheidet, daß bei ihm das Gefäß zu einem Faden in die Länge gezogen ist. An der engeren Kapillare ist die Skala anzubringen, neben welcher man eine Hilfsskala zum unmittelbaren Ablesen der gesuchten Korrektion auftragen kann.

Der Gebrauch des Instrumentes, das er „Fadenthermometer" genannt hat, gestaltet sich folgendermaßen. Man bringt es neben dem eigentlichen Thermometer so an, daß die Einschnürungsstelle, wo die weitere Kapillare in die engere übergeht, sich etwas unterhalb der Kuppe am Faden des Thermometers befindet. Das Gefäß des Fadenthermometers muß so lang sein, daß sein unteres Ende alsdann noch bis in das Temperaturbad hineinreicht. Zeigt nun das Thermometer unter diesen Umständen die Temperatur T^1 an,

[1] *B.* 15. 141. — [2] *Zeitschr. f. Instrumentenkunde* 1893. 58.

ıs Fadenthermometer aber t^1, so ist die gesuchte Korrektion $(T^1 - t^1)\frac{r}{L}$, o r die Länge vom Gefäfse des Hilfsinstruments in Graden des Thermoıeters bedeutet und $L = n + T^1 - r$ ist, wenn $\frac{1}{n}\left(=\frac{1}{6080}\right)$ den relativen Ausehnungskoëffizienten des Quecksilbers im Glase 59^{III} bezeichnet.

Die Gröfse $\frac{r}{L}$ ist innerhalb weiterer Temperaturintervalle nahezu kontant, so dafs auch die gesuchte Korrektion nahezu proportional der Differenz $T^1 - t^1)$ wird. Trägt man also die Gröfse $\frac{L}{r}$ neben der Skala des Fadenhermometers, ausgedrückt in Graden desselben, vom Nullpunkt an fortlaufend uf, und bezeichnet die Striche der Teilung fortlaufend mit den Ziffern 0, 1, :...., so ist die Korrektion in dieser direkt ablesbar. Man hat nur in der 'emperaturteilung die Differenz $(T^1 - t^1)$ der Ablesungen beider Instrumente ıufzusuchen, dann giebt der nebenstehende Wert der Hilfsteilung die gesuchte irölse. Bei Benutzung eines solchen Hilfsinstruments gestaltet sich somit lie Bestimmung der Korrektion für den herausragenden Teil zu einer fast nühelosen.

In ganz anderer Weise, nämlich unter Verzicht auf Quecksilber, haben 3ALY und CHORLEY[1] ein für hohe Temperaturen brauchbares Thermometer on der Form des althergebrachten Instruments konstruiert. Sie verwenden ıämlich an Stelle des Quecksilbers die flüssige Natriumkaliumlegierung.

Der Siedepunkt dieser Legierung liegt gegen 700°, der Gefrierpunkt bei −8°, so dafs das Instrument bis zu 650° hin brauchbar ist. Bequemlich-ꞌeitshalber wird es erst von 200° an graduiert, und überschreitet so die ;ewöhnliche Gröfse nicht. Es ist aus „Resistenzglas“ gefertigt, welches Rot-;lut erträgt, und kann von der Firma Baird und Tatlock, Cross Street, Hatton Garden, London, bezogen werden.

Der Raum oberhalb der Legierung ist mit reinem Stickstoff gefüllt, der ıuf solchen Druck eingestellt ist, dafs, wenn das Gefäfs glühend und daher etwas weich wird, der Druck im Innern gleich dem Atmosphärendruck ist.

Wegen einer bei höherer Temperatur zwischen der Legierung und dem Glase eintretenden Reaktion färbt sich das Thermometergefäfs dunkelbraun. Die Reaktion findet aber bereits bei der Verfertigung des Instruments statt, wodurch das Glas vor allen weiteren Einwirkungen geschützt ist. Das Thermometer wird nämlich erst graduiert, nachdem es 30 Stunden bei Glühhitze erhalten worden ist. Die eben erwähnte Reaktion ist dann vorüber, und der Zustand des Instruments wird permanent.

Die Graduierung soll sehr genau sein, indem die höheren Punkte durch Eintauchen in die Dämpfe von siedendem Schwefel und anderen Substanzen bestimmt werden. Nur das Gefäfs und 9 cm der Röhre werden erhitzt, da der Ausdehnungscoëfficient der Legierung mit der Temperatur wächst und in dieser Weise die Fehler des herausragenden Fadens kompensiert. Die Teilung fällt also überall äquidistant aus.

[1] *B.* 27. 470.

Die neueren elektrischen Thermometer sind zur Bestimmung hoher Temperaturen ebenfalls sehr bequem verwendbar. Sie kommen zumal für explosive Substanzen in Betracht, da die abzulesende Skala in beliebiger Entfernung aufgestellt werden kann.

Fraktionierte Destillation mit Kolonnenaufsätzen (Siederöhren).

Die fraktionierte Destillation,[1] d. h. also die Trennung von unzersetzt flüchtigen flüssigen Gemischen mit Hilfe der verschiedenen Siedepunkte der in ihnen enthaltenen chemischen Individuen läſst sich durch gewisse Vorrichtungen unterstützen, welche den Kolonnenapparaten der Groſsindustrie nachgebildet sind. Häufig ist die Trennung überhaupt nur auf diesem Wege zu erreichen.[2]

Auf Veranlassung von V. Meyer hat schon im Jahre 1884 Kreis[3] die besten der damals bereits vorgeschlagenen Apparate auf ihre Wirksamkeit geprüft und ist dabei zu folgenden Resultaten gekommen:

1. Am besten bewährten sich für fraktionierte Destillation von Substanzen mit dem Siedepunkt gegen 100° der Linnemannsche Drahtnetzaufsatz und die Hempelsche Siederöhre. Den le Bel-Henningerschen Apparat, welcher den Linnemannschen durch seitlich angebrachte Abfluſsröhren zu verbessern trachtet, erklärt er für zu kompliziert und in nichts dem ursprünglichen überlegen, denn es sei durchaus kein Fehler desselben, daſs man das Sieden öfters unterbrechen müsse, weil die Platindrahtnetze sich mit Flüssigkeit füllen. Durch diesen öfteren Stillstand der Destillation wird nämlich der leichter flüchtige Bestandteil sozusagen abgeblasen, und man erreicht rascher eine Trennung.

Die Hempelsche Vorrichtung besteht aus einer Röhre, die mit Glasperlen gefüllt ist, und verdient, weil sie leicht herzustellen und ganz aus Glas besteht, vielleicht noch den Vorzug vor dem Linnemannschen Aufsatz. Mit dieser Methode erreicht man durch eine Destillation ein Resultat, zu dem man bei Anwendung eines Kolbens ohne Aufsatz zwölf Destillationen braucht.

2. Bei Anwendung des Wurtzschen Glaskugelaufsatzes erreicht man mit sechs Destillationen ebenso viel, wie bei Destillationen aus dem Kolben ohne Aufsatz mit zwölf Destillationen. Die Wirkung des Wurtzschen Aufsatzes wird nicht verändert, wenn man statt zwei vier Kugeln anwendet, oder die Röhre den vier Kugeln entsprechend erweitert.

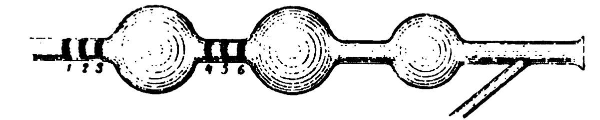
3. Auch für hochsiedende Körper ist die Destillation aus einem Kolben mit Kugelaufsatz wesentlich besser, als aus einem Kolben mit verlängertem Hals.

Für geringe Substanzmengen oder solche Körper, welche Kork, Kautschuk etc. angreifen, soll man nach Hantzsch,[4] statt einen besonderen Glasperlenaufsatz auf die Fraktionierkölbchen aufzusetzen, die Glasperlen direkt in den entsprechend verlängerten und verdickten Hals eines solchen füllen und

[1] Manche nennen sie jetzt gebrochene Destillation. Da wäre es aber wohl richtiger, sie „gebrochenes Überziehen“ zu nennen, welch letzteres Wort in den neueren Gesetzen, in denen das Wort Destillation gebraucht wird, an seine Stelle getreten ist.

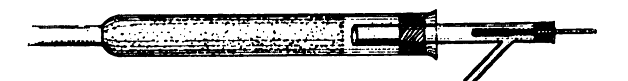
[2] *B.* 22. 607. — [3] *Ann.* 224. 268. — [4] *Ann.* 249. 57.

das Hinunterfallen durch ein bis über den Bauch des Kölbchens eingeführten Platin- oder Nickeldrahtnetz verhindern. Auch sonst findet man öfter in der Litteratur die Ansicht ausgesprochen, dafs Kolben mit längerem, kugelförmig aufgeblasenem Hals solchen mit aufgesetzten Kugeln vorzuziehen seien.

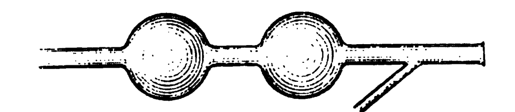


LINNEMANN.
(*1*, *2*, *3*, *4*, *5*, *6* sind kleine Körbchen aus Platindraht.)

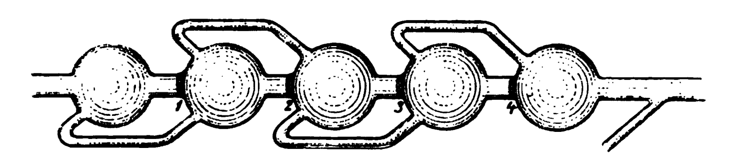
Die Füllung besteht aus Glasperlen.



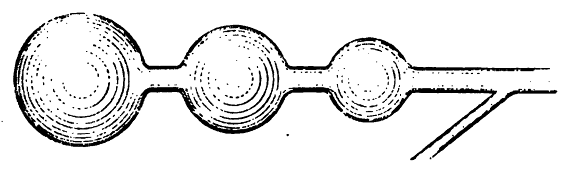
HEMPEL.



WURTZ.



LE BEL-HENNINGER.
(*1*, *2*, *3*, *4* sind kleine Körbchen aus Platindraht.)



Kolben mit Kugelfortsatz.

Fig. 14.

Diese zahlreichen, schon vor 15 Jahren im Gebruch gewesenen Kolonnenaufsätze haben aber nicht allen Ansprüchen zu genügen vermocht. Es hat sich schliefslich ergeben, dafs ein feineres Fraktionieren nur möglich ist, wenn die Kolonne sich nicht in freier Luft befindet, sondern auch ihrerseits auf einer bestimmten Temperatur gehalten wird. Vier nach diesem Prinzip

konstruierte Apparate reihen wir hier nunmehr an, indem entsprechend der vorliegenden Aufgabe bald der eine, bald der andere vorzuziehen sein, und der von EKENBERG wohl auch besonders hoch gestellten Ansprüchen genügen wird.

WINSSINGER[1] erwärmt nur das Innere der Kolonne, läfst dagegen ihre Aufsenseite ungeschützt. Seinen Zweck erreicht er dadurch, dafs er in das Innere der Kolonne ein unten geschlossenes Rohr hineinragen läfst, durch das während der Destillation Wasser oder Quecksilber in einem sehr langsamen, durch einen Hahn regulierten Strome zirkuliert. Wasser wird bei den unter 100°, Quecksilber bei den höher siedenden Flüssigkeiten verwendet. Die kleinste Abänderung der durchfliefsenden Menge veranlafst sofort ein Steigen oder Fallen des Thermometers, und durch passende Regulierung des Zuflusses soll mit voller Sicherheit die Scheidung der Dämpfe bei einer bestimmten Temperatur zu erreichen sein. Aber der Mangel der äufseren Umhüllung wird sich doch störend erweisen müssen, und so erklärt es sich, dafs nach CLAUDON[2] nicht nur das Umwickeln des inneren Rohrs mit Drahtnetz die Wirksamkeit des Apparats erhöht, sondern dafs er bei seiner Anwendung stets vor äufserem Luftzug geschützt aufzustellen ist.

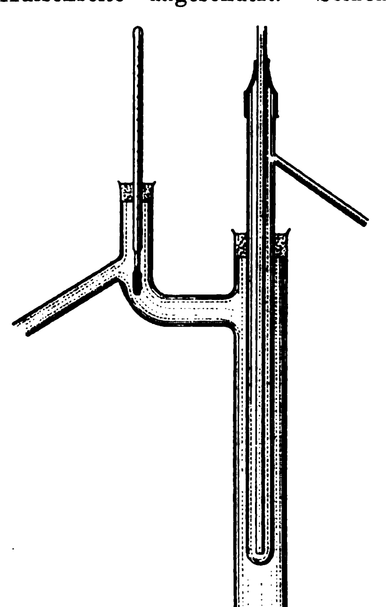


Fig. 15. WINSSINGERS Fractioniervorrichtung.

Wir schliefsen hieran das neue 1886 angegebene HEMPELsche Siederohr,[3] welches die Rektifikation, wie sie LINNEMANN anstrebt, mit der Dephlegmation des WINSSINGERschen Apparats zu vereinigen bezweckt. Die zu scheidenden Dämpfe durchströmen den mit Glasperlen gefüllten Rohrteil A, in welchem sie durch die B durchfliefsende Flüssigkeit teilweise verdichtet und beim Zurückfliefsen über die Glasperlen durch die entgegenkommenden Dämpfe rektifiziert werden. Die Dephlegmierflüssigkeit tritt bei a in B ein, und wird über b bei c abgeführt. Diese Stromrichtung verursacht, dafs sich unten in B wärmere Flüssigkeitsschichten befinden als oben. Dadurch soll man eine bedeutend bessere Abscheidung der schwerer flüchtigen Bestandteile des Dampfes erreichen, da die rektifizierende Wirkung des Dampfstroms noch dadurch unterstützt wird, dafs die an den Flächen von A herabfliefsende Flüssigkeit von kälteren auf wärmere Stellen stöfst.

Das Siederohr eignet sich nach HEMPEL ganz besonders für die Trennung von Flüssigkeitsmischungen, die unter 100° versieden, da man in diesem Falle als Dephlegmierflüssigkeit das aus dem Kühler austretende Wasser benutzen kann. Man verbindet einfach den oberen Ablauf des Kühlers mittels Gummischlauch mit a. Das Dephlegmierwasser läfst sich dann leicht durch

---

[1] *B.* 16. 2642. — [2] *B. Par.* 42. 613. — [3] *Ch. Z.* 10. 371.

Vermehren oder Vermindern des Zuflusses in den Kühler auf die nötige Temperatur bringen. Doch kann man die Vorrichtung auch für alle anderen Flüssigkeitsgemische benutzen, wenn man für eine geeignete Dephlegmierflüssigkeit (Amylalkohol, Glycerin u. a.) Sorge trägt.

Die Wahl der Glasperlen ist für die Brauchbarkeit der Vorrichtung sehr wesentlich. Für leichtbewegliche Flüssigkeiten wählt man Perlen von 4—5 mm Durchmesser, für schwer siedende und ölige solche von 6—7 mm und mehr. Das Platinnetz *P* mufs weitmaschig sein.

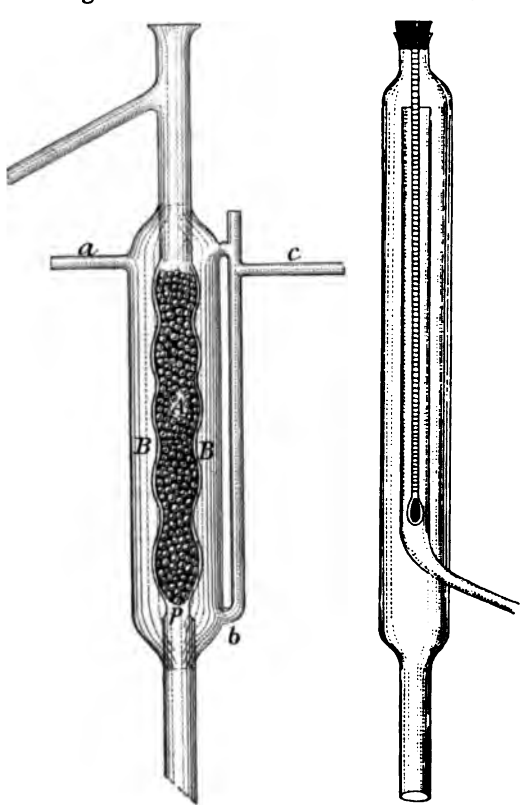


Fig. 16. HEMPELS neues Siederohr. Fig. 17. KAHLBAUMS Siederohr.

KAHLBAUM[1] hat dann im Jahre 1896 wiederum darauf hingewiesen, dafs bei jeder einigermafsen genauen Siedepunktsbestimmung die Anwendung eines doppelten Dampfmantels nötig ist. Er verwendet als diesen Mantel den Dampf der siedenden Flüssigkeit selbst. Das Besondere an seinem „Normalsiederohr" ist, dafs nicht das die Dämpfe zuführende, sondern das zum Kühler führende Rohr die Thermometerkugel umschliefst. Bei solcher Anordnung können auch bei heftigem Kochen niemals Teilchen der siedenden Flüssigkeit an das seiner ganzen Länge nach von Dampf umspülte Thermometer gelangen. Das Prinzip eines doppelten Dampfmantels ist voll gewahrt, und da das innere Rohr frei hineinragt, ist eine zu starke zum Zerspringen führende Spannung im Glase mit ihren unangenehmen Folgen nicht zu befürchten. Ein weiterer Vorteil ist, dafs die mit dem Kork in Berührung gekommene Flüssigkeit an den äufseren Wandungen in den Siedekolben zurückfliefst und nicht in die Vorlage gelangt.

EKENBERG[2] fand schon im Jahre 1892, dafs für Flüssigkeiten mit einem höheren Siedepunkt als dem des Wassers, z. B. für 100—250° recht passende Apparate noch nicht konstruiert waren. Es sei zwar nicht unmöglich, z. B. LE BELS Kugelrohr in ein bis auf die gewünschte Temperatur erhitztes Luftbad einzuschliefsen; der Apparat würde dadurch aber sehr kompliziert, und es mache grofse Schwierigkeiten, die Temperatur genügend zu regulieren und

[1] *B.* 29. 71. — [2] *Ch. Z.* 16. 958.

konstant zu erhalten. Deshalb werden gewöhnlich für Flüssigkeiten mit einem höheren Siedepunkte ihm zufolge die einfachen Kolben mit seitlichem Ableitungsrohr benutzt. Wer aber mit diesen Kolben gearbeitet hat, werde wohl erfahren haben, dafs es grofse Schwierigkeiten bereitet, übereinstimmende Resultate bei Kontrolldestillationen zu erhalten, auch wenn dieselben Kolben und dieselbe Flüssigkeitsmenge benutzt werden. Dieses beruhe darauf, dafs die Dämpfe einen nicht hinreichenden Weg zu passieren haben, um geschieden zu werden. Seinen Versuchen gemäfs mufs der Kolbenhals hierzu

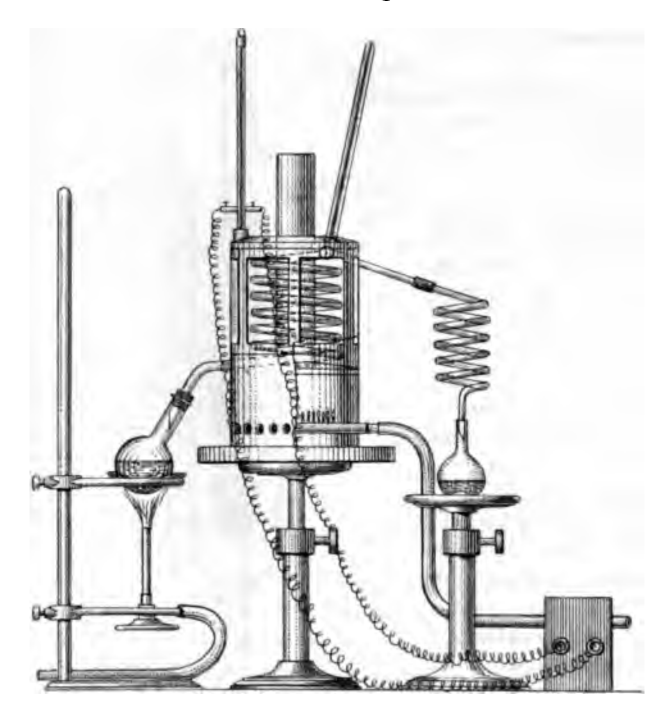


Fig. 18. Siedepunktsbestimmung nach Ekenberg.

mindestens 25 cm lang sein. In diesem Falle geht aber die Destillation sehr langsam, besonders bei Fraktionen mit höheren Siedepunkten, und eine bedeutende Menge Flüssigkeitsteilchen werde trotzdem mitgerissen.

Wenn man diesen langen Kolbenhals durch ein schräg liegendes Rohr von ca. 4 bis 5 mm Durchmesser und 90 cm Länge ersetzt, welche Dimensionen empirisch gefunden sind — durch Kochversuche mit Flüssigkeiten, denen nicht flüchtige und somit nicht verdampfende Farbstoffe zugesetzt waren — und dieses Rohr in einem Luftbade von bestimmter Temperatur erhitzt, so zeigt sich, dafs von den Flüssigkeitspartikeln nichts mitgerissen wird. Das Rohr wird in so schräger Lage gehalten, dafs alles, was bei der bestimmten Temperatur kondensiert wird, zurückläuft. Bei konstanter Temperatur im Luftbade wirkt dann dieses lange Rohr auf die Dämpfe vollkommen scheidend. Die Konstruktion des Ekenbergschen Apparats ergiebt sich aus nebenstehender Abbildung.

Das Rohr ist hier als Spirale geformt, mit einem am höchsten Punkte desselben, eingeschliffenen Thermometer. Die Glasspirale ist in einem Luftbade eingeschlossen, dessen oberer Teil aus in Rahmen eingefafsten Glimmerscheiben besteht, sodafs man die Destillation kontrollieren kann. Die Temperatur wird durch einen elektrischen Thermoregulator in Verbindung mit einem STAHLschen Kontaktthermometer reguliert. Auch durch teilweises Zuschliefsen des Glasschornsteins kann die Temperatur reguliert werden. Oben hat der Apparat keine Öffnung. Die aufsteigenden warmen Dämpfe müssen vor dem Austritt den unteren Rand des Glascylinders passieren. Dadurch wird es möglich, die Temperatur im Wärmespeicher bis auf 0,2 ° zu regulieren. Zwischen dem oberen und unteren Teile des Luftbades findet sich höchstens eine Differenz von 0,5 °. So lange die Destillation dauert, soll das Kochen im Kolben genügend rasch sein, damit sich innen etwas von höheren Fraktionen kondensiert und in einem gleichlaufenden Strome zurückfliefst.

Für die mit dem Apparat erreichbaren Resultate sei folgendes Beispiel angeführt. 150 g Terpentinöl wurden in einem langsamen Kohlensäurestrom, um Oxydation zu verhindern, fraktioniert und es wurden bei der Destillation *A* und der Kontrolldestillation *B* erhalten.

	Fraktionen *A*	Fraktionen *B*	
Bis 130 °	3,19 g = 2,13 Proz.	3,13 g = 2,09 Proz.	
Bis 156,5 °	nichts	nichts	
Bei 156,5 — 157	132,42 = 88,28 „	131,90 = 87,94 „	
Bis 168	nichts	nichts	
Bei 168 — 168,5	2,25 = 1,50 „	3,07 = 2,04 „	u. s. w.

Rückflufskühler.

Sind Substanzen längere Zeit zu erhitzen, die selbst oder von denen auch nur ein Teil flüchtig ist, so nimmt man das Sieden in einem Kolben oder einer Retorte vor, welche mit einem Kühler so verbunden ist, dafs das Verdampfende immer wieder zurückfliefsen mufs. Will man hierbei den Druck im Apparat etwas erhöhen, so verschliefst man das Kühlrohr mit einer abwärts gebogenen Glasröhre, welche man bis zu einer gewissen Tiefe in Quecksilber eintauchen läfst. Handelt es sich darum, festzustellen, ob während des Prozesses aus dem Rückflufskühler Gase entweichen, so verbindet man dessen Ende mit einem mit einer geeigneten Flüssigkeit gefüllten LIEBIGschen Kugelapparat.

Andererseits ist es oft erwünscht, das sich bei einer am Rückflufskühler ausgeführten Operation bildende Wasser, trotz der Gegenwart des Kühlers, zu entfernen. EPHRAIM[1] erreicht das so, dafs er um das Steigrohr ein Bleirohr, durch das Dampf geleitet wird, führt. GABRIEL[2] bog das Ende eines so hergerichteten Luftkühlrohres abwärts, und die Menge des abtropfenden Wassers liefs zugleich erkennen, wie weit die Reaktion gediehen war. In ganz ähnlicher Weise verfährt BISCHOFF, um den bei der am Rückflufskühler ausgeführten Verseifung eines hochsiedenden Esters abgespaltenen, leicht flüchtigen Alkohol sofort aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.[3] Auch arbeitet man

[1] *B.* 24. 1027. — [2] *B.* 18. 3470. — [3] *B.* 21. 2093.

o, dafs man mit dem aufrecht stehenden Rückflüfskühler einen zweiten abwärts gerichteten verbindet und ersteren mit kochendem Wasser gefüllt hält. In einem Patent[1] wird empfohlen, durch die siedende Reaktionsflüssigkeit einen Gasstrom zu leiten, welcher das sich bildende Wasser ununterbrochen mit wegführt, ohne dafs ein Rücktropfen zu befürchten ist.

Figur 19 zeigt die gewöhnliche Art der Montierung eines Rückflufskühlers. Sind aber Kautschuk- oder Korkverbindungen störend, so bedient man sich eines langhalsigen Kolbens mit seitlich angeschmolzenem, genügend langem und weitem Rohr, über das die Kühlröhre direkt geschoben werden kann. Soll auch der Verschlufs des Kolbens weder aus Kautschuk noch aus Kork bestehen, wie es z. B. bei Bromierungen oft genug angebracht ist, so

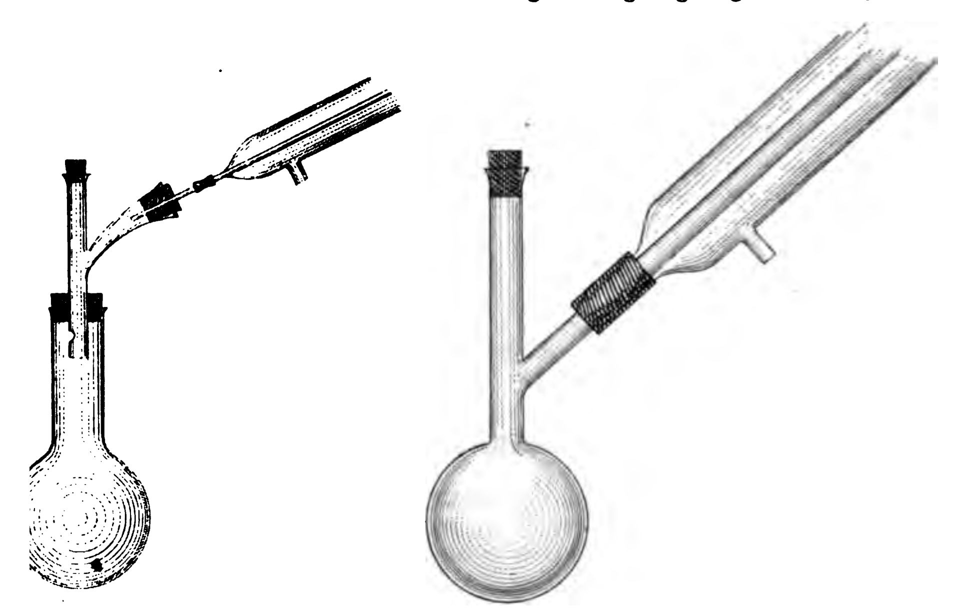


Fig. 19. Kolben mit einem Aufsatz für Rückflufskühlung zum Einbringen auch von festen Substanzen während des Betriebes.

Fig. 20. Kolben mit Glasstopfen und direct befestigtem Rückflußkühler.

mufs man in seine Öffnung einen Glasstopfen einschleifen lassen. In diesem Falle ist aber der Hals möglichst lang zu wählen, da Schliffstellen beim Anwärmen bekanntlich sehr zum Springen neigen, und nur so ihr nicht zu rasches Anwärmen und zu hohes Erhitzen zu vermeiden sein wird.

Droht sich der Rückflufskühler durch eine in ihm erstarrende Substanz zu verstopfen, so giebt man ein für diesen Körper geeignetes, genügend leicht flüchtiges Lösungsmittel gleich mit in den Kolben. Gottschalk[2] setzte z. B., als er Pentamethylbenzol mit Salpetersäure oxydierte, um die im Kühler erstarrenden Kohlenwasserstoffe zurückzuwaschen, dem siedenden Gemisch die hierfür nötige Menge Benzol hinzu.

---

[1] *D. R.-P.* 61 815. — [2] *B.* 20. 3287.

Entwickelt sich während des Siedens am Rückflufskühler ein **Gas**, oder wird ein Gasstrom durch den Inhalt des Kolbens geleitet, so wird er trotz der besten Kühlung, der Tension der Flüssigkeit entsprechend, etwas von derselben mit fortführen. Leitet man dann den Gasstrom nach seinem Austritt aus dem Kühler nachträglich durch Wasser, so wird dieses den gröfsten Teil des Mitgerissenen zurückhalten. Stellt man beispielsweise Chlorkohlenstoff durch Einleiten von Chlor in siedendes Chloroform im Sonnenlicht dar und leitet das unabsorbiert entweichende Gas durch Wasser, so scheidet sich nach des Verfassers Erfahrungen in diesem allmählich ziemlich viel einer schweren Flüssigkeit, ein Gemisch von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ab.

Dafs die Menge von verhältnismäfsig leichtsiedenden Stoffen, welche selbst ein gekühlter Gasstrom infolge der Tension mitführt, durchaus nicht so unbedeutend ist, wie die meisten anzunehmen geneigt sein werden, geht am besten aus technischen Erfahrungen hervor.

Man verkokt doch heutzutage die Steinkohlen zur Herstellung von Hochofenkoks so, dafs die Nebenprodukte, die sich hierbei bilden, aufgefangen werden. Nachdem das entweichende Gas durch Abkühlen vom Theer und Waschen mit Wasser vom Ammoniak befreit ist, saugt man es bei dieser Fabrikation (also abweichend vom Verfahren in den Leuchtgasanstalten), aber noch mittels Exhaustoren durch hochsiedende Theeröle, die ihm hierbei seinen Gehalt an gasförmigem Benzol entziehen, und gewinnt so noch viele hunderttausend Kilo von letzterem, die früher verloren gingen.

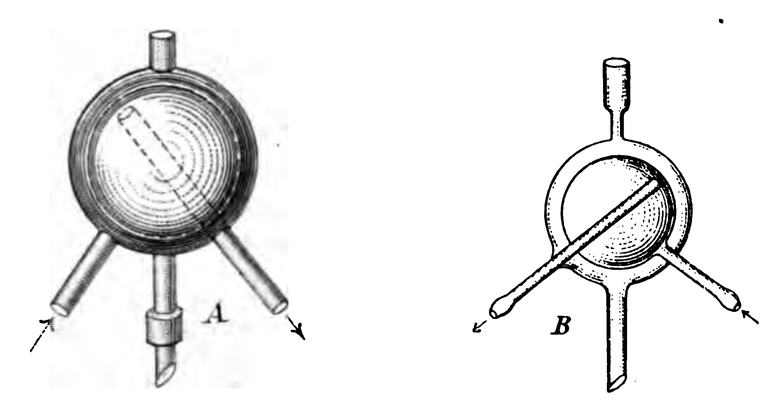


Fig. 21. Kugelkühler nach SOXHLET. *A* aus Metall, *B* aus Glas.

Die infolge ihrer Länge für Rückflufszwecke etwas unbequemen LIEBIGschen Kühler lassen sich durch die recht handlichen SOXHLETschen **Kugelkühler** ersetzen. Ihre Konstruktion ist die, dafs in einer Kugel eine zweite kleinere festgehalten ist, durch welch' letztere ein Strom kalten Wassers geleitet wird. Bei der vorzüglichen Leitungsfähigkeit der Metalle für Wärme erfolgt in *A*, der Abbildung des Metallkühlers, ihr Austausch sehr viel rascher als durch das schlechtleitende Glas der LIEBIGschen Kühler hindurch. Dazu kommt, dafs hier auch noch, was bei jenen nicht der Fall ist, die Aufsenfläche als Luftkühler wirkt. Eine Reihe von Jahren sind sie nur aus Metall angefertigt worden. Doch läfst sie neuerdings ALTMANN, Berlin, auch aus Glas an-

fertigen, und ist *B* die Abbildung eines gläsernen SOXHLETschen Kühlers, der nun auch für Metall angreifende Flüssigkeiten Verwendung finden kann.

Nach VOLHARD[1] ist es zweckmäſsig, für Retorten, welche lange Zeit am Rückfluſskühler auf höhere Temperaturen erhitzt werden sollen, Kaliglas zu wählen und deren Bauch, wie es vor den Zeiten der Gasöfen üblich war, mit einer dünnen Schicht von Lehm und Sand zu überziehen. Solche beschlagenen Retorten hat er wochenlang im Gebrauch gehabt, während nacktes Glas, zumal das gewöhnliche Natronglas, selten mehr als eine solche Operation aushält.

Das Beschlagen führt man nach OTTO[2] folgendermaſsen aus: Man verreibt Lehm oder mageren Thon mit Wasser, dem ein wenig Soda zugesetzt ist, zu einem zarten Brei und streicht diesen mittels eines Pinsels oder einer Feder auf das Glas. Ist der Anstrich trocken, so wird ein zweiter gemacht, und dies genügt meist, obgleich der Überzug nicht dicker als ein Kartenblatt ist. Beschlägt man die ganze Retorte, so läſst man zwei kleine gegenüberliegende Stellen frei, durch welche man die Vorgänge im Innern beobachten kann.

WINKLER[3] empfiehlt, 3 Teile feingemahlene Chamotte und 1 Teil rohen Thon mit käuflicher Wasserglaslösung anzurühren und diesen Schlicker auf das zu schützende Glas aufzutragen. Nach dem Trocknen auf dem Sandbade wiederholt man auch diesen Anstrich zwei- bis dreimal.

Destillation im Wasserdampfstrom.

Viele Körper, die an und für sich wenig oder kaum unzersetzt flüchtig sind, lassen sich durch einen Strom von Wasserdampf verflüchtigen, eine Methode, die zugleich für zahlreiche Fälle die bequemste Trennung derartiger Körper von ihren Begleitern ermöglicht.

In den einfachsten Fällen verfährt man so, dass man durch die betreffende Flüssigkeit, die man zweckmäſsig selbst im Wasser- oder Sandbade erwärmt, einen Dampfstrom leitet. Unterläſst man das Anwärmen, so kondensiert sich gar zu viel Wasserdampf in ihr.

Auf die Schnelligkeit, mit welcher Substanzen aus ihren Lösungen mit Wasserdampf übergetrieben werden können, mag, ähnlich wie beim Ausschütteln von Flüssigkeiten, die Reaktion und der Salzgehalt der Lösung von weit gröſserem Einfluſs sein, als für gewöhnlich angenommen wird. Es ist das ein Punkt, dessen häufigere Beachtung wohl bald Klarheit hierüber herbeiführen könnte. So teilt AUWERS[4] mit, daſs Trimethylbernsteinsäure aus rein wässriger Lösung mit Wasserdämpfen langsam, aus stark schwefelsaurer rasch übergeht, was auch schon KÖNIGS[5] beobachtete.

Den Wasserdampf entwickelt man am besten aus einem metallenen Kessel. Mangels eines solchen nimmt man einen Glaskolben von einem oder zwei Litern Inhalt, füllt ihn halb mit Wasser und giebt nach Zusatz weniger Tropfen Schwefelsäure mehrere Stückchen Zink hinein. Während des Kochens

---

[1] *Ann.* 253. 207. — [2] GRAHAM-OTTO, *Lehrbuch der Chemie.* 4. Aufl. S. 127 u. 385. [3] *B.* 21. 1971. — [4] *B.* 28. 265. — [5] *B.* 26. 2338.

findet dann eine ganz schwache Wasserstoffentwicklung statt, und man erhält auf diesem Wege einen regelmäſsigen, stoſsfreien, lange vorhaltenden Wasserdampfstrom. Unterläſst man die vorgeschlagenen Zusätze, so kocht Wasser in Glasgefäſsen bekanntlich auſserordentlich schlecht, indem es dann sehr stöſst und einen recht ungleichmäſsigen Dampfstrom liefert.

Gröſsere Laboratorien werden sich den Dampfentwickler nach LANDOLT anschaffen. Er ist ein vollständiger kleiner Dampfkessel, der mit Gas geheizt wird. Er liefert den Dampf bis zu einer halben Atmosphäre Überdruck und kann auch sonst zu manchen Zwecken Verwendung finden. Verfasser hat viel mit ihm in zufriedenstellendster Weise gearbeitet. Lieferant für ihn ist z. B. Th. MUENCKE, Berlin.



Fig. 22. Dampfentwickler nach LANDOLD.

Sollen sich leicht durch Oxydation färbende Produkte — aromatische Amidoverbindungen z. B. — mit Wasserdämpfen übergetrieben werden, so arbeitet man im Kohlensäurestrom, oder nach BECHHOLD[1] wird es angebracht sein, das zur Dampferzeugung dienende Wasser vorher mit Schwefelwasserstoff zu sättigen. Nach SCHULTZ[2] ist es in manchen Fällen vorteilhaft, um ungefärbte Körper zu erhalten, der zu destillierenden Flüssigkeit Tierkohle zuzusetzen.

Destillation mit überhitztem Wasserdampf.

Beschleunigt wird die Destillation im Wasserdampfstrom, ja in vielen Fällen destillieren die Körper überhaupt nur über, wenn man statt des gewöhnlichen Dampfes diesen in überhitztem Zustande anwendet.

Das zu Destillierende zu erwärmen, ist im allgemeinen in diesem Falle unnötig, da der überhitzte Dampf die Temperatur stets auf dem der gelösten Salzmenge des Kolbeninhalts entsprechenden Siedepunkte erhält. Will man diesen möglichst hoch haben, so giebt man deshalb absichtlich ein indifferentes Salz in die der Verarbeitung zu unterwerfende Flüssigkeit; z. B. geradezu Kochsalz. Der Zusatz speziell von diesem, um die Temperatur der mit Wasserdampf zu behandelnden Flüssigkeit zu erhöhen, scheint in der Industrie der ätherischen Öle[3] eine altgeübte Praxis zu sein.

Verfasser bewirkt die Überhitzung so, daſs er den Wasserdampf durch eine kupferne Spirale (Fig. 23) von ca. zehn Windungen gehen läſst, welche durch einen Vierbrenner erhitzt werden. Das Kupferrohr habe etwa 5 mm lichte Weite bei 1,5 mm Wandstärke und ein hart gelötetes Ansatzstück zur bequemen Befestigung des Stopfens. Seine Spirale sei durch Umwicklung eines Dorns von etwa 3 cm Durchmesser erhalten. Zum besseren Zusammen-

[1] *B.* 22. 2378. — [2] *B.* 20. 2721. — [3] WAGNER, *Technologie.* 10. Aufl. S. 679.

halten der Wärme umgiebt man sie mit einem Schirme, der zugleich als ihr Träger dient.

Die weitere Verbindung des Apparats kann, wenn auch Kautschuk solche Temperaturen nicht im entferntesten aushält, meist noch durch Korke bewerkstelligt werden. Ist auch für diese die Temperatur zu hoch, so ersetzt man sie durch eine mehrfache Lage angefeuchteter Asbestpappe.[1]

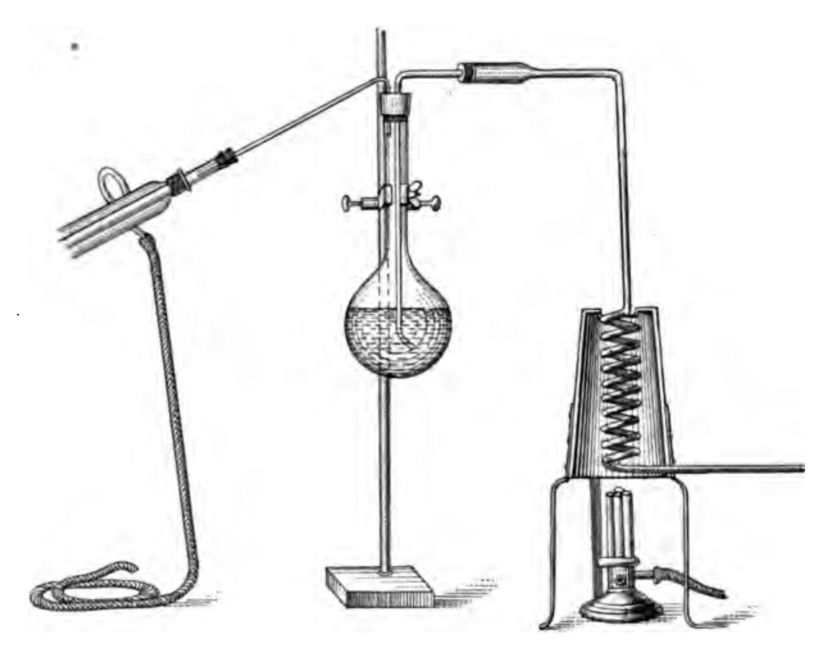


Fig. 23. Destillation mit überhitztem Wasserdampf.

Durch die in der Abbildung wiedergegebene sanfte Krümmung am unteren Ende des den Dampf zuleitenden Rohres vermeidet man das Überspritzen der durch den überhitzten Dampf stark hin und her geschleuderten Flüssigkeit. Es ist gut, das in die destillierende Flüssigkeit tauchende, am Ende etwas gekrümmte Rohr aus schwer schmelzbarem Glase herzustellen, welches weniger leicht in diesem Falle als leicht schmelzbares springt, wenn es auch nach längerem Gebrauch ebenso spröde wird, wie dieses.

Dem Übelstande des Überspritzens wird meist, aber nach des Verfassers Erfahrungen weit weniger gut, durch Schiefstellen des Destillationskolbens zu begegnen versucht. Dieses ist auch die Ansicht Zieglers. Nach ihm[2] soll man sich bei der Destillation mit gespanntem Dampf überhaupt nicht der gewöhnlichen dünnwandigen Rundkolben bedienen. Stellt man diese aufrecht, so ist ein Überspritzen und damit eine Verunreinigung des Destillats unvermeidlich. Die vielfach eingebürgerte Sitte, die betreffenden Kochflaschen schief zu stellen, macht, worauf er weiter hinweist, aufser dem Doppeldurchbohren der

---

[1] *B.* 28. 150. — [2] *Ch. Z.* 21. 97.

Korke noch das komplizierte Biegen von Röhren, und zum Festhalten zwei Gestelle erforderlich. Trotz alledem kommt aber auch bei dieser Anordnung noch oft genug wegen der Enge der Biegeröhren ein Stauen, Schäumen, Überspritzen und öfteres Platzen der dünnwandigen Flaschen vor, was sehr unangenehm empfunden wird. Auf seinen Vorschlag liefert denn nunmehr die Firma KAEHLER und MARTINI, Berlin, Destillationskolben von nebenstehend abgebildeter Form, aus welcher die Einrichtung dieser neuen Destillationskolben ohne weiteres verständlich ist. Bei ihnen tritt ein möglichst

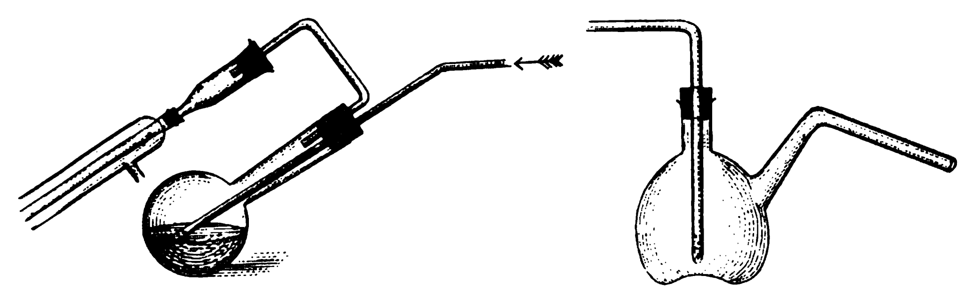


Fig. 24. Wasserdampfdestillation bei schiefliegenden Kolben.

Fig. 25. Kolben für Dampfdestillation nach ZIEGLER.

zerteilter Dampfstrom in Wirksamkeit. Diese Kolben sind aus dickwandigem, vorzüglich gekühltem Glase hergestellt, und in Form und Güte so beschaffen, daſs man nach ZIEGLER sogar mit sehr hochgespannten Dämpfen in wenigen Stunden schwer flüchtige Körper mit gröſster Sicherheit rein, d. h. ohne Überspritzen destillieren kann, wozu früher Tage erforderlich waren.

RAMDOHR[1] hat wohl zuerst ernstlich darauf hingewiesen, daſs der Wasserdampf, man möge ihn erhitzen wie man wolle, entweder eine geringere oder höhere Temperatur als der siedende Inhalt des Kolbens besitzen wird. Eine wirkliche und dauernde Übereinstimmung beider Temperaturen ist nicht zu erreichen. Ist der eingeleitete Wasserdampf kälter als die siedende Flüssigkeit, resp. als die aus ihr entwickelten Dämpfe, so wirkt er abkühlend auf letztere ein, kondensiert einen Teil von ihnen und veranlaſst erst später eine nochmalige Verdampfung dieser Teile. Zu heiſser Wasserdampf wirkt oft direkt zersetzend auf die siedende Flüssigkeit, resp. die aus derselben entwickelten Dämpfe. Seine Vorschläge zur Abhilfe dieser Übelstände im Fabrikbetriebe lassen sich auf Laboratoriumsverhältnisse nicht übertragen.

Im groſsen Ganzen braucht man aber mit der Temperatur des überhitzten Dampftes nicht gar zu ängstlich zu sein, und nur bei recht empfindlichen Substanzen wird es nötig, bei dem Grade des Überhitzens Vorsicht walten zu lassen. So erwähnt SALKOWSKI,[2] daſs die durch Fäulnis gewinnbare Skatolkarbonsäure, wenn man sie auf diesem Wege überzutreiben sucht, zu einem beträchtlichen Teile verharzt, falls der Dampfstrom zu stark überhitzt ist.

[1] *D. R.-P.* 5315. — [2] *Z.* 9. 493.

Fraktionierte Destillation im Wasserdampfstrom.

Rasinski[1] hat Versuche über fraktionierte Destillation im Wasserdampfstrom ausgeführt, ohne bei den Petrolkohlenwasserstoffen, mit denen er arbeitete, günstige Erfolge zu erzielen. Lazarus[2] hat dann, nachdem Naumann gezeigt hatte, daſs mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten im Wasserdampfstrom stets bei Temperaturen sieden, welche unter dem Siedepunkte des Wassers liegen, die Versuche wieder aufgenommen. Er destillierte die zu fraktionierenden Gemische in einem nicht zu starken Dampfstrom und fing das Destillat in zwei bis drei Partien auf. Aus einem Gemisch von 25 ccm Toluol und 25 ccm Nitrobenzol erhielt er:

Fraktion	Temperatur	Volum	Gehalt an Toluol	Nitrobenzol
1	90—95°	21 ccm	19 ccm	—
2	95—98°	6 „	3,5 „	—
3	98°	23 „	— „	23 ccm

Wiedergewonnen wurden also 22,5 ccm Toluol und 23 ccm Nitrobenzol. Benzol und Toluol lieſsen sich nach der Methode nicht mehr scharf sondern; es lassen sich demnach auf diesem Wege, wie Lazarus angiebt, nur solche Flüssigkeiten gut trennen, deren Siedepunkte nicht allzu nahe bei einander liegen.

Tiemann und Krüger[3] bedienten sich einer methodischen fraktionierten Destillation im Dampfstrome in ihrer groſsen Arbeit zur Reindarstellung des Veilchenaromas.

Destillation in einem Strom von Alkohol- oder Ätherdampf.

So gut wie mit den Dämpfen des Wassers sind manche Körper auch mit den Dämpfen anderer Flüssigkeiten flüchtig, ein Verhalten, das ein sehr verwendbares Mittel für ihre Trennung und Gewinnung abgeben kann. So ist nach Bunzel[4] das Übertreiben des α-Pipecolins mit Alkoholdämpfen das beste Verfahren zu dessen Reindarstellung, und völlig reines Nitropropylen gewinnt man nach Askenasy und Victor Meyer[5] am leichtesten, wenn man das Material im Ätherdampfstrom schnell destilliert. Auch Acetonylaceton z. B. ist mit Ätherdämpfen in nicht unbeträchtlicher Menge flüchtig.[6] Wenn die Darstellung derartiger Körper durch Ausschütteln von Lösungen mit Äther erfolgt, verwendet man natürlich, wenn es sich um mehrfaches Ausschütteln derselben handelt, stets den Äther, welcher bereits zu diesem Zwecke gedient hat und durch Destillation wiedergewonnen wurde, um so dem Materialverlust auf bequeme Weise zu begegnen.

Trockene Destillation.

Unterwirft man organische Körper der trockenen Destillation, so tritt selbstverständlich starker Zerfall ein. Bis gegen das Jahr 1830 war aber die Kenntnis der Vorgänge kaum weiter gediehen, als daſs man wuſste, daſs hierbei Wasser, teerartige Öle und feste Rückstände erhalten werden. Zu der

[1] *J. pr. Ch.* 137. 39. — [2] *B.* 18. 577. — [3] *B.* 26. 2677. — [4] *B.* 22. 1053. [5] *B.* 25. 1702. — [6] *B.* 22. 169.

Zeit wurde erkannt, dafs hierbei die organischen Substanzen in einfachere Körper zerfallen, etwa in Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, feste, flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe und in Kohle. Andererseits teilte aber SAUSSURE [1] mit, dafs beim Durchleiten von Alkohol oder Ätherdämpfen durch glühende Röhren sich Naphtalin bilde.

LIEBIG und DUMAS fanden dann 1832, dafs bei der Destillation essigsaurer Salze Wasser, Kohlensäure und Aceton erhalten werden, und PERSOZ [2] entdeckte die Bildung von Kohlensäure und Methan bei Zersetzung derselben Salze unter abgeänderten Bedingungen, was wir doch heute so wiedergeben:

$$\begin{matrix}CH_3-COO\\CH_3-COO\end{matrix}>Ca = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CO + CaCO_3 \text{ und}$$

$$\begin{matrix}CH_3-COO\\CH_3-COO\end{matrix}>Ca + Ca<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = 2CH_4 + 2CaCO_3.$$

Nachdem dann noch MITSCHERLICH [3] 1833 konstatiert hatte, dafs bei der trockenen Destillation speziell von benzoësaurem Kalk mit einem Überschufs an Ätzkalk gleiche Volumina Benzol und Kohlensäure — beide im gasförmigen Zustande gemessen — erhalten werden, $C_6H_5—COOH = C_6H_6 + CO_2$, was nach unserer heutigen Molekulartheorie doch selbstverständlich ist, ist diese Arbeitsweise zu gröfserem Interesse gelangt, und zu einer in den Laboratorien sehr häufig ausgeführten geworden.

Bei der trockenen Destillation verfährt man im allgemeinen so, dafs man die Substanz in geringer Menge aus kleinen Retorten, aus Kugelröhren, oder einfach aus schwer schmelzbaren Glasröhren, die man im Verbrennungsofen erhitzt, destilliert. Um einem gelegentlich vorkommenden Verglimmen,[4] wie es z. B. ZINCKE beim Erhitzen eines Gemisches von Trichlormetaoxybenzoësäure mit Kalk beobachtete, oder unerwünschtem Zusammensintern vorzubeugen, mischt man das zu Destillierende mit Quarzsand oder ähnlichem. WIESER [5] mischte Guajakharz z. B. mit Bimssteinstückchen. Sehr beachtenswert schien der Vorschlag von JACOBSEN,[6] dem zu Destillierenden, z. B. Kalksalzen, Eisenfeile zuzusetzen. Durch diesen Zusatz sollten die Übelstände, welche in der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit und in dem Zusammensintern der Kalkmischung ihren Grund haben, vermieden werden. Die gleichmäfsige Destillation sollte sich bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur vollenden, und die Glasretorten sollten immer wieder für neue Operationen benutzt werden können. Hier finden wir zum ersten Male den ernstlichen Versuch, die so schlechte Leitungsfähigkeit der Salze für Wärme, die das Überhitzen der äufseren Partien kaum zu vermeiden gestattet, durch irgend eine Abänderung des Verfahrens zu verbessern. Zumal nun Eisen unter diesen Bedingungen leicht reduzierend auf manche Salze wirken kann, hat dieser Vorschlag keinen besonderen Erfolg gehabt, wenigstens finden sich in der Litteratur keine weiteren Mitteilungen über etwaige Erfolge des Verfahrens bei anderen Autoren.

Die hier angeregte Frage hat dann ihre Lösung erst viel später in den Mitteilungen eines Patents gefunden.

Auch hier handelte es sich darum, beim trockenen Erhitzen eines Salzes

---

[1] *Gmelin.* 4. Aufl. 4. 552. — [2] *Ann.* 33. 181. — [3] *Ann.* 9. 43.
[4] *Ann.* 261. 241. — [5] *M. Ch.* 1. 595. — [6] *B.* 12. 429.

die Ausbeute am Endprodukt zu verbessern. Der Zusammenhang in diesem Falle ist folgender:

Erhitzt man ein Salz der Naphtionsäure, am besten das Kalium- oder Natriumsalz, einige Zeit auf eine Temperatur von 200—250°, so geht dasselbe in das Salz der isomeren α-Naphtylamin-o-monosulfosäure über, wie im Jahre 1890[1] mitgeteilt wurde.

NH_2 / SO_3Na (Naphtalinformel) lagert sich um zu SO_3Na NH_2 (Naphtalinformel).

Das Verfahren war folgendes: Man erhitzte in einem geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Kessel Natriumnaphtionat im Ölbad so lange auf 220—240°, bis eine Probe an der Schwerlöslichkeit des Produkts in Wasser, und dem Verschwinden der intensiv blauen Fluorescenz der verdünnten Lösung des geschmolzenen Salzes, die vollständige Umsetzung erkennen liefs. Die Alkalisalze der neuen Säure sind nämlich im Gegensatz zu denen der Naphtionsäure in Wasser schwer löslich.

Zweckmäfsig sollte es sein, während der ganzen Operationsdauer und auch noch während des Abkühlens einen langsamen Strom eines indifferenten Gases, z. B. Kohlensäure, durch die Masse zu leiten, wodurch gleichzeitig im Ausgangsmaterial etwa vorhandenes Naphtylamin entfernt wird. Bei niedrigerer Temperatur als der angegebenen erfolgt die Umlagerung entsprechend langsamer.

1892[2] wurde dann bekannt gegeben, dafs es selbst bei genauester Einhaltung der in der genannten Patentschrift angegebenen Bedingungen nicht möglich ist, die Ausbeute an α-naphtylamin-o-sulfosaurem Salz auf über 40 Proz. der Theorie zu steigern. Dieses ungünstige Resultat hat seine Ursache vor allem darin, dafs das gepulverte, naphtionsaure Natrium als schlechter Wärmeleiter selbst bei Benutzung eines guten Rührwerks sich nicht gut durchheizt, die einzelnen Teile des Salzes also nur sehr ungleichmäfsig erwärmt werden. Infolgedessen wird ein Teil des Naphtionats völlig zersetzt und es treten, selbst wenn völlig naphtylaminfreies Naphtionat verwendet wurde, als Nebenprodukte α-Naphtylamin, Dinaphtylamin, Schmieren, Harz und Kohle auf. Auch gestaltet sich die nachherige Reinigung der entstandenen α-Naphtylamin-o-sulfosäure infolge des Vorhandenseins dieser Nebenprodukte schwierig.

Die Bildung der Nebenprodukte wird nun fast völlig vermieden, wenn man ein bei der zur Umsetzung erforderlichen Temperatur flüssiges Verdünnungsmittel anwendet. Als sehr geeignet erwies sich Naphtalin mit seinem Siedepunkt von 218°; siedet dieses doch gerade bei einer Temperatur, die mit der Umwandelungstemperatur des naphtionsauren Salzes in das α-naphtylamin-o-sulfosaure Salz nahezu zusammenfällt.

Beim Erhitzen der naphtionsauren Salze in siedendem Naphtalin treten nun nur geringe Mengen α-Naphtylamin auf, die leicht zu entfernen sind, während die anderen oben erwähnten Nebenprodukte überhaupt nicht ent-

[1] *D. R.-P.* 56563. — [2] *D. R.-P.* 72833.

stehen. Das resultierende α-naphtylamin-o-sulfosaure Salz ist daher direk von grofser Reinheit und die Ausbeute fast quantitativ. So gestaltet sicl denn das verbesserte Verfahren folgender Art:

20 kg scharf getrocknetes und gesiebtes naphtionsaures Natrium werdeı in 40—60 kg geschmolzenes Naphtalin in einen Rührwerkkessel mit Rück flufsrohr eingetragen und dann bis zum Sieden des Naphtalins erhitzt. Be dieser Temperatur erhält man die Reaktionsmasse so lange, bis die Umbil dung vollendet ist, was etwa 2—3 Stunden in Anspruch nimmt. Hierau wird die Masse nach einigem Abkühlen mit Wasser versetzt, und das Naph talin durch Destillation im Dampfstrom wiedergewonnen. Der Rückstan wird mit Wasser auf 150—200 l gebracht, die entstandene saure Reaktio durch Zusatz von etwas Natronlauge oder Soda weggenommen, aufgekoch von ganz geringen Mengen pulverförmigen Schmutzes abfiltriert und da naphtylaminsulfosaure Natrium durch Zusatz von Kochsalz zur Abscheidun gebracht. Schon relativ geringe Mengen Kochsalz genügen nämlich, um da schwer lösliche neue Natriumsalz fast vollkommen abzuscheiden. Die Au beute nach diesem Verfahren ist also eine ganz vorzügliche, und das Produk sogleich ganz rein.

Dieses Mittel zur Verbesserung der Ausbeute wird auch im Laboratoriu sehr häufig brauchbar sein. Kann man doch durch entsprechende Wahl de Kohlenwasserstoffe, wie Phenanthren etc. das Erhitzen der Salze in eine indifferenten Mittel, welches die Gleichmäfsigkeit des Erhitzens verbürgt, unte Verwendung eines Rückflufskühlers bequem bis über den Siedepunkt de Quecksilbers treiben. Aufserdem leiden bei diesem Verfahren die zur Verwen dung kommenden Kolben nicht mehr, als bei jedem anderen Erhitze während das Erhitzen trockener Salze in ihnen meist zugleich ihr Ruin is

Trockene Destillationen sind, ohne dieses erst kürzlich bekannt ge wordene und in Laboratorien wohl überhaupt noch nicht angewendet Hilfsmittel in der Regel sehr zeitraubend, weil man beim bisherigen Ve fahren, um gute Ausbeuten zu erzielen, nur kleine Mengen auf einmal desti lieren darf, da eine gröfsere Quantität, um sie im Innern vollkommen z erhitzen, allemal in ihren äufseren Partien stark überhitzt werden müfst Es will mir nicht ausgeschlossen erscheinen, dafs, wenn sich das im Pater angegebene Verfahren als vielseitig übertragbar erweist, die jetzt gerad wegen ihrer Unbequemlichkeit und schlechten Ausbeute in den Laboratorie so wenig beliebte trockene Destillation wieder zu bedeutendem Ansehen fü Aldehyd-, Keton- und sonstige Darstellungen gelangen kann.

Zum Überhitzen der Salze trägt auch die Gestalt des üblichen hohe länglichen Retortenbauches bei. In den Fällen, wo die Anwendung eines ir differenten Mittels nicht angängig ist, wird man dann diesem Übelstande s gut wie möglich auf andere Weise zu begegnen suchen müssen. Das kan wohl allein dadurch geschehen, dafs man die zu destillierende Salzmischun auf einer Platte ausbreitet und die Destillationsprodukte trotzdem au fangen kann. Die TER MEERsche Retorte[1] sucht möglichst diesen Be dingungen zu entsprechen. So wurde ein Gemisch von gleichen Teilen butte

[1] *B.* 9. 844.

saurem und ameisensaurem Calcium in Portionen von je 50 g destilliert, und durch 20 Destillationen wurden 270 g Rohaldehyd gewonnen. LIEBEN und ROSSI[1] hatten früher durch 100 Destillationen desselben Gemisches zu je 10 g aus Glasretorten etwa 250 g Rohaldehyd erhalten. Die Einrichtung der Retorte geht ohne weiteres aus der Abbildung Fig. 26 ($^1/_4$ der natür-

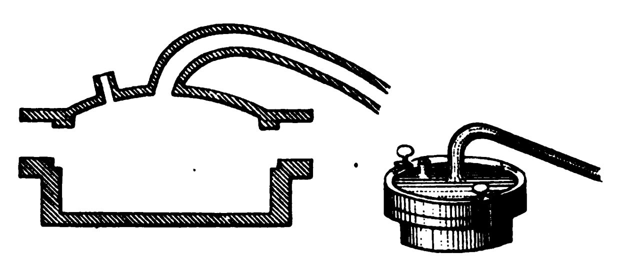


Fig. 26. TER MEERsche Retorte.

lichen Gröfse) hervor. Nach MAGER (Dissertation Leipzig 1890) läfst sich die Ausbeute bei Verwendung von Glasretorten, die 10—15 g fassen, dadurch verbessern, dafs man sie mit einem zerlegbaren Eisenmantel umgiebt, durch den sich die Wärme gleichmäfsiger auf den Inhalt überträgt.

Verhalten von Salzen bei der trockenen Destillation.

Wenn auch zumeist möglichst trockene Kalksalze zur trockenen Destillation kommen, um das COO der Karboxylgruppe aus der betreffenden Säure herauszunehmen, so ist das mehr ein Herkommen, als ein wissenschaftlich zu begründender Gebrauch. Ja, wie die gleich folgenden Ausführungen KRAFFTS ergeben, werden in den meisten Fällen die Bariumsalze vorzuziehen sein. Die Zumischung von scharf getrocknetem Calciumkarbonat (Bariumkarbonat) zum organischsauren Calcium-(Bariumsalz) soll übrigens die Ausbeute günstig beeinflussen.

Für die Darstellung, speziell von Aldehyden aus Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt, deren zugehöriger Aldehyd also nicht gar zu flüchtig sein wird, empfiehlt nämlich KRAFFT[2] Bariumsalze statt der Calciumsalze zu nehmen. Man verreibt zur Herstellung des betreffenden Aldehyds die fettsauren Bariumsalze mit dem doppelten Gewichte Bariumformiat. Die Calciumsalze erweisen sich, wie er hervorhebt, in der Praxis der Aldehyd- und Ketongewinnung als minder vorteilhaft, teils wegen der geringeren Beständigkeit, bezw. Bildungstendenz des Calciumkarbonats in der Hitze im Verhältnis zum so viel beständigeren Bariumkarbonat, teils aber auch wegen ihrer schwereren Schmelzbarkeit. Man soll nach ihm das innige Gemisch der Bariumverbindungen aus flachen Retorten, welche ein sofortiges Übergehen gestatten, bei einem Druck von etwa 8—15 mm (siehe den folgenden

---

[1] *Ann.* 168. 147. — [2] *B.* 19. 1717.

Abschnitt über Destillation im luftverdünnten Raume) und namentlich be behutsam gesteigertem Erhitzen der trockenen Destillation unterwerfen.

Nach GROUSSILLIERS[1] soll man Aceton im grofsen so herstellen, daſ man essigsaures Barium trocken oder essigsaures Calcium mit überhitzten Wasserdampf destilliert. Die Anwendung von überhitztem Wasserdampf mi seiner stets hin und her schwankenden Temperatur als Ausgleicher der Temperatur scheint mir aber hinter der soeben ausführlich besprochenen Verwendung von siedenden Kohlenwasserstoffen als Wärmequelle sehr zurückstehei zu müssen.

Die ziemlich verbreitete Anwendung von Natronkalk statt Kalk alleii bei trockenen Destillationen scheint ebenfalls nicht übermäfsig empfehlenswert So sagt GRÄBE[2], dafs, wenn auch BAMBERGER und BURGDORF beim Erhitzen von Chrysochinon mit Natronkalk das von ihm früher auf diesen Wege erhaltene β-Phenylnaphtalin nicht zu erhalten vermochten, dieses ihn wenig gegen seine Resultate zu sprechen scheine, da bei derartigen Reaktionei häufig die Qualität des Natronkalks von ausschlaggebendem Einflufs ist.

Natronkalk ist ja ein so unbestimmtes Gemisch, dafs seine Zusammenmischung in weiten Grenzen schwanken kann.

Auch sei darauf hingewiesen, dafs an verschiedene Basen gebunden Säuren bei der trockenen Destillation durchaus nicht immer das gleich Produkt liefern. So bekamen MEYER und HOFFMEYER[3] bei der Destillatioi von Hydrofluoransäure mit Kalk Xanthon, bei Anwendung von Baryt odei Natronkalk erhielten sie aber ein ganz anderes Derivat dieser Säure.

Wie DALE[4] mitteilt, giebt Azelaïnsäure, wenn sie mit Baryt erhitz wird, ein Gemisch von Stoffen, aus dem sich Heptan isolieren läfst, sodaſ dieses Verfahren als Darstellungsmethode dieses Kohlenwasserstoffs in Betrach kommt. Erhitzt man die Säure jedoch mit Kalk, so bekommt man nach DAL und SCHORLEMMER[5] ein unentwirrbares Gemisch von Substanzen.

Auch Stellungsisomerie macht ihren Einflufs hierbei geltend, so fand HÜBNER[6], dafs bei der trockenen Destillation der Kalksalze zahlreicher hierau untersuchter Säuren der Ester der betreffenden Säure auftritt, wenn sie, wie Anissäure, $C_6H_4<^{O.CH_3}_{COOH}$, Veratrumsäure, $C_6H_3<^{(OCH_3)_2}_{COOH}$, ein Alkyloxyl in para-Stellung zum Karboxyl enthalten. Wenn dagegen, wie in der Dimethyl-α-resorcylsäure, $C_6H_3<^{(O.CH_3)_2}_{COOH}$, die Alkyloxylgruppen in der meta-Stellung stehen, tritt keine Esterbildung ein.

Während diese Beobachtung aber nur zu, auch auf anderem Wege, leicht erhaltbaren Körpern führt, läfst die Übertragung des nachfolgenden Patentes[7] auf geeignete andere ringförmige Atomkomplexe die Darstellung manch' neuei Nitrile (und Säuren) erhoffen.

Unterwirft man nämlich Salze der Naphtylaminsulfosäuren der trocknen Destillation mit Cyankalium, so zeigen sie je nach ihrer Constitution ein verschiedenes Verhalten. Naphtionsäure zersetzt sich unter Abspaltung von Naphtylamin, eine der β-Naphtylaminsulfosäuren verhält sich analog, ebens

[1] *D.R.P.* 40982. — [2] *B.* 27. 972. — [3] *B.* 25. 2121. — [4] *Ann.* 132. 247. [5] *Ann.* 199. 149. — [6] *M. Ch.* 15. 719. — [7] *D.R.P.* 92995.

die $\alpha_1\beta_1$- und $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure. Bei einigen anderen Säuren aber zeigt sich die überraschende Erscheinung, dafs ein reichliches Destillat von auf anderem Wege noch nicht dargestellten Amidonaphtonitrilen erhalten wird. Beim Verseifen der Cyangruppe liefern diese dann natürlich neue Amidonaphtoësäuren.

Zu ihrer Gewinnung verfährt man am besten so, dafs man z. B. 1 Teil naphtylaminsulfosaures Natrium mit 1,2 Teilen feingepulvertem Cyankalium oder Ferrocyankalium sorgfältig mischt und aus einer eisernen Retorte destilliert. Hierbei gehen die Nitrile als gelb gefärbte, leicht erstarrende Öle über, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht rein erhalten werden. So bildet $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtonitril,

NH_2

CN ,

rötlich braune Nadeln, $\alpha_1\beta_3$-Amidonaphtonitril,

NH_2

NC ,

gelbe Nadeln u. s. f.

Lellmann und Reusch[1] erhielten, als sie orthochinolinsulfosaures Natrium mit dem fünffachen Gewicht Cyankalium bei wenigen Millimetern Druck destillierten, das gesuchte Orthocyanchinolin.

Es giebt jedoch viele Fälle, in denen überhaupt für den vorliegenden Zweck die Natrium- oder Kaliumsalze den Erdalkaliverbindungen vorzuziehen sind. Als z. B. Grosjean[2] 2 Teile bei 120° getrocknetes undecylensaures Barium, innig gemengt mit 1 Teil pulverförmigem Natriumäthylat, in eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glas brachte, erhielt er durch Erhitzen des Gemisches unter einem Druck von 50 mm Decylen in einer Ausbeute von über 50 Proc. der Theorie.

Trockene Silbersalze werden ebenfalls häufig destilliert, und Kachler[3] hat für den Verlauf dieser Operation bei fettsauren Silbersalzen sogar eine allgemeine Zersetzungsgleichung zu geben versucht.

Auch nach Königs und Körner[4] läfst sich die Destillation von Silbersalzen wohl in vielen Fällen mit Vorteil anwenden, wenn es darauf ankommt, Kohlensäure abzuspalten. Sie wird namentlich dann den Vorzug vor der sonst üblichen Destillation der Säure oder ihrer Kalksalze mit Basen verdienen, wenn aufser der Karboxylgruppe noch stark saure Hydroxyle, wie bei den aromatischen Oxysäuren z. B., vorhanden sind. Als sie die Oxycinchoninsäure mit Basen destillierten, fand Verkohlung statt; als sie aber 5 g des Silbersalzes $C_9H_5(OH)N.CO_2Ag$ im Verbrennungsrohr im Kohlensäurestrom erhitzten, bekamen sie unter geringer Verkohlung neben Chinolin 2 g Oxychinolin, $C_9H_6(OH)N$.

---

[1] *B.* 22. 1391. — [2] *B.* 25. 478. — [3] *M. Ch.* 12. 339. — [4] *B.* 16. 2153.

BAMBERGER und FREW[1] kamen vom isocumarincarbonsauren Silber zum Isocumarin,

CO
O
CH,
CH

indem sie das scharfgetrocknete Silbersalz mit dem doppelten Gewicht Thonkachelpulver mischten, und in Portionen von je 2,5 g des Salzes aus kleinen Glasretörtchen bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur destillierten. Die Operation im Vakuum vorzunehmen, wie es anfangs geschah, bot keinen Vorteil. Sie verwandten das Silbersalz, nachdem sie sich überzeugt hatten, daſs das einfache Erhitzen der Säure zum Zweck der Kohlensäureabspaltung als Darstellungsmethode hier nicht brauchbar ist.

PECHMANN[2] unterwarf, da das trockene Silbersalz der Cumalinsäure nicht zugänglich ist, an dessen Stelle das Quecksilberoxydulsalz der Destillation, indem er je 20 g desselben aus kleinen tubulierten Retorten im Wasserstoffstrome verarbeitete. Die Ausbeute betrug bis 30 % der Theorie an Cumalin nebst Cumalinsäure und Quecksilber. WALLACH[3] beobachtete, daſs bei der trockenen Destillation der α-Fenchokarbonsäure sich aufser Anhydrofenchokarbonsäure eine ziemliche Menge einer gelbgefärbten Substanz bildet. Letztere wird zum Hauptprodukt bei der Destillation des fenchocarbonsauren Bleies, und erweist sich als mit der Anhydrofenchokarbonsäure isomer. Dagegen geben fenchokarbonsaures Natrium oder Kupfer ganz andere Destillationsprodukte.

Destillation im luftverdünnten und luftleeren Raume.

Viele Körper, die beim Druck der Atmosphäre nicht mehr unzersetzt flüchtig sind, lassen sich im luftverdünnten oder geradezu luftleeren Raume unzersetzt destillieren. Daher bedeutet das Destillieren im luftverdünnten oder luftleeren Raume einen grofsen Fortschritt in der Kunst der Destillation. Es ist infolge der Erfindung der Wasserluftpumpen, die auf BUNSEN zurückgeht, eine ohne viele Mühe ausführbare Operation geworden.

So siedet der lange Zeit zu den Zuckern gerechnete, im Herzmuskel der Tiere sich findende Inosit, $C_6H_{12}O_6$ — er ist bekanntlich ein Benzolderivat, wie man jetzt weifs — im Vakuum unzersetzt bei 319°, während er beim Erhitzen an der Luft nach Art der Zucker verkohlt.

Merkwürdig ist, dafs gewöhnliche, nicht zu grofse[4] und gar zu dünnwandige Siedekolben und Retorten, wenn sie zu Destillationen im luftverdünnten Raume dienen, und die Luft aus ihnen bis auf wenige Millimeter Druck, ja, völlig ausgepumpt ist, durch den äufseren Luftdruck trotz ihrer geringen Stärke im Glase so gut wie niemals zerdrückt werden. Man wähle die Retorten und Kolben nicht geräumiger als von ca. einem halben Liter

[1] *B.* 27. 207. — [2] *Ann.* 264. 305. — [3] *Ann.* 300. 300. — [4] *B.* 24. 937.

Inhalt, weil bei größeren das Springen allerdings schließlich fast zur Regel wird.

Man kann sich also bei dieser Destillation der gewöhnlichen Glasapparate bedienen. Doch werden wir hernach für diesen Sonderzweck vorzüglich geeignete abgeänderte Formen derselben kennen lernen. Man destilliere niemals über freier Flamme, sondern stets aus Bädern.

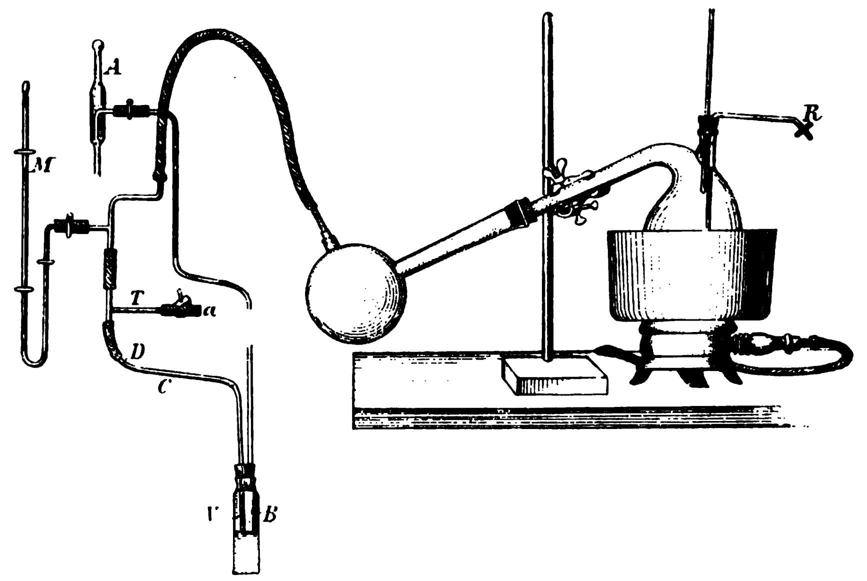


Fig. 27. Destillation im luftverdünnten Raume mit Sicherheitsvorrichtung.

Was die Operation zu einer sehr schwierigen macht, ist, daſs während der Destillation die Flüssigkeiten im Siedekolben derartig stoſsen, daſs sie mit Leichtigkeit bis ins Kühlrohr geschleudert werden. ANSCHÜTZ[1] macht deshalb mit Recht in seiner Schrift darauf aufmerksam, daſs erst die Erfindung DITTMARS aus dem Jahre 1869, welche den Übelstand beseitigt, diese Art der Destillation zu einer allgemein brauchbaren gemacht hat.

DITTMARS Verfahren besteht einfach darin, daſs während des Destillierens ein schwacher, aber kontinuierlicher Strom trockenen Gases durch die siedende Flüssigkeit gesogen wird. Die Idee an sich rührt jedoch von PELLOGIO[2] her, der sie zuerst zur Aufhebung des Stoſsens siedender Flüssigkeiten überhaupt empfohlen hat.

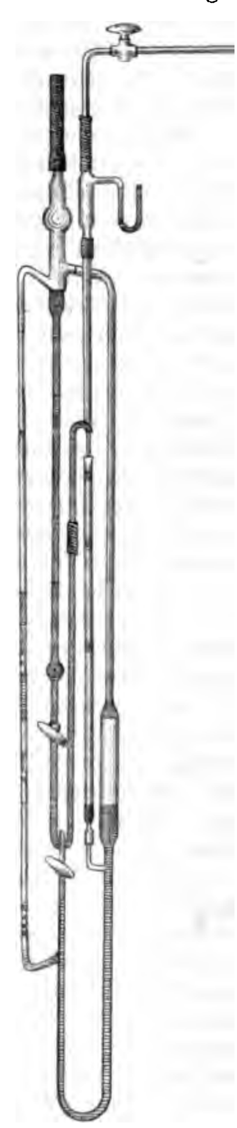
Die Luftpumpen.

Die Evakuierung der Apparate besorgt jede gewöhnliche Wasserluftpumpe in genügender Weise, wenn man sich mit einem Vakuum, in dem 10—20 mm Druck herrschen sollen, begnügt.

Anders gestalten sich jedoch die Verhältnisse, wenn man, wie es jetzt auch vorkommt, bei einer Verdünnung, in der Kathodenlicht auf-

[1] *Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium.* Bonn 1887.
[2] *Z. A.* 6. 396.

strahlt, zu destillieren beabsichtigt. Für diesen Zweck empfiehlt KRAFFT folgende verhältnismäfsig einfache Pumpe (Lieferant für sie ist Desaga Heidelberg), die er aus der von v. BABO, dem Erfinder dieser Art von Pumpen, angegebenen älteren Konstruktion entwickelt hat. Es sei nicht unterlassen, zu bemerken, dafs für die Herstellung eines völligen Vakuums im chemischen Laboratorium noch viele andere Pumpen konstruiert worden sind, die wohl das gleiche leisten aber komplizierter gebaut sind.


Fig. 28. Luftpumpe zu Herstellung eines völliger Vakuums.

Das Prinzip der Konstruktion ist hier das, dafs durch eine Wasserluftpumpe Quecksilber kontinuierlich wieder gehoben wird, welches bei seinem Fall die letzten Reste der Luft aus den zu evakuierenden Räumen mit hinausnimmt. Die Benutzung der Pumpe erfordert einige Übung, die aber bald erlangt wird.

Der Apparat als solcher wird durch eine mit dem oben aufgesetzten Schlauch in Verbindung stehende Wasserluftpumpe bis zu 10—20 mm evakuiert. Hierauf öffnet man vorsichtig den unteren Hahn, um durch diesen so viel getrocknete und durch Watte filtrierte Luft eintreten zu lassen, dafs in der links befindlichen engen Steigeröhre Quecksilbersäulen in geeigneten Intervallen emporsteigen. Das gehobene Quecksilber passiert die zwei weiteren Röhren, die zusammen ein langes U-förmiges Schenkelrohr bilden und als sehr gut wirkender Luftfang dienen. Von grofsem Werte für den kontinuierlichen Gang des Apparates ist der in einen absteigenden Schenkel eingesetzte Hahn, vermittelst dessen sich die Schnelligkeit des fallenden Quecksilbers in sehr vollkommener Weise regulieren läfst. Das gehobene und von Luft befreite Quecksilber gelangt in die (von links) vierte Röhre, die SPRENGELsche Pumpe, die durch Schliffe mit dem zu evakuierenden Apparat verbunden ist. Die abgesaugte Luft tritt aus dem Fallrohr in die fünfte, rechts befindliche Röhre unten ein, um aus demselben durch die Wasserluftpumpe abgesaugt zu werden. In dieser letzten Röhre befindet sich in einer Erweiterung so viel Quecksilber, dafs die Einmündung der Fallröhre stets unten abgesperrt bleibt, wodurch ein Eindringen der äufseren verdünnten Luft in das innere eigentliche Vakuum unmöglich wird. Sollte im Steigrohr links zu viel Quecksilber gehoben werden, dann fliefst es oben sofort in dieses rechts befindliche Rohr ab, und so behält das Quecksilber in den verschiedenen Teilen der Pumpe stets das gleiche Niveau. Bei etwa zu langsamer Hebung des Quecksilbers bleibt so das eigentliche Vakuum

[1] *B.* 29. 2243.

immer vollkommen abgesperrt. Es kommt also nur darauf an, daſs die äuſsere Wasserluftpumpe genügend funktioniert. Ob regelmäſsig oder unregelmäſsig, ist kaum von Bedeutung, besonders wenn man eine groſse Flasche als Vakuumreservoir einschaltet. Durch einen Hahn, den man noch leicht vor dem zur Wasserluftpumpe ableitenden Schlauch einsetzen kann, läſst sich das ganze Vakuum erforderlichen Falls beliebig lange abschlieſsen.

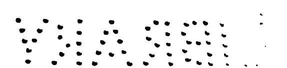
Beim Gebrauch ist der Apparat auf ein schmales Brett geschraubt und hat dann ziemlich genau die Dimensionen eines Quecksilberbarometers, sodaſs er fast, ohne Raum zu beanspruchen, an jede Tischwand angelehnt oder befestigt werden kann. Die sorgfältige Reinigung des in wenigen Minuten abgeschraubten und zwischen die flache Hand und den Daumen gelegten Apparats erfordert höchstens 20—30 Minuten. Wo man die Hilfe eines geschickten Glasbläsers hat, kann man diese Pumpe genau nach v. Babo als zusammenhängendes Ganzes anfertigen lassen und benutzen. An Stelle der nach längerem Gebrauch stets springenden Fallröhre wird dann eben eine andere eingesetzt, was indessen immer umständlich ist. Zur Beseitigung dieses Übelstands kann man aber mit Hilfe eines Schliffs und einer Kautschukverbindung, welche die Figur zeigt, bequemer noch mit zwei Schliffen die Fallröhre als besonderes, leicht abzuhebendes und zu ersetzendes Stück herstellen. Auſserdem umgiebt Krafft sie noch mit einer weiteren Mantelröhre, die mit Quecksilber bis oben gefüllt ist, so daſs das Springen der Fallröhre während eines Versuchs den letzteren in der Regel nicht stören wird.

Sämtliche Hähne und Schliffe werden mit einem Hahnfett aus weiſsem Wachs und Adeps lanae (für Zimmertemperatur 2 : 1) gedichtet, was sich leicht so ausführen läſst, daſs das Quecksilber in keine Berührung mit dem Schmiermittel kommt.

Von welcher Wichtigkeit dieser scheinbar nebensächliche Umstand ist, geht aus folgenden Bemerkungen Kraffts[1] hierüber hervor. Bekanntlich besteht seit jeher eine der gröſsten Schwierigkeiten aller Vakuumapparate in der vollständigen Dichtung von Schliffen und Hähnen, und wir hätten vielleicht nicht monatelang die Babosche Pumpe ohne nennenswerte Störungen benutzen können, hätte uns nicht ein nahezu vollkommenes Dichtungsmittel für Schliffe und Hähne aller Art in dem genannten Gemisch aus weiſsem Wachs und Wollfett, sogenanntem Adeps lanae[2] zu Gebote gestanden. Dasselbe ist so gut wie nicht flüchtig, und ebenso zäh als homogen. Äuſserst schwierig verseifbar, wird es nie ranzig. Es erhalten sich daher bei seiner Anwendung luftleere Räume sehr lange Zeit. Mit einem ganz gewöhnlichen Glashahn, der durch Adeps lanae gedichtet war, verschlossene Manometer zeigten das völlige Vakuum noch nach vielen Monaten, d. h. so lange sie beobachtet wurden. Die Anwendbarkeit dieses Mittels (aber auch wohl anderer guter Wollfette) erstreckt sich natürlich auch auf Luftpumpenglocken, Exsikkatoren und ähnliches.

Die Arbeitsleistung der Wasserluftpumpe wird zu Beginn des Versuchs für den eigentlich zu evakuierenden Raum völlig ausgenutzt, und zugleich auch die Arbeitszeit der Quecksilberluftpumpe wesentlich abgekürzt, wenn in der rechts befindlichen Röhre ein in der Figur nicht angegebener Hahn eingesetzt ist, oberhalb dessen man anfangs alles Quecksilber des darunter

[1] *B.* 28. 2587. — [2] *B.* 29. 1322.



befindlichen Reservoirs aufspeichern kann. Hierdurch wird die zwischen de Wasserluftpumpe und dem eigentlichen Vakuum eingeschaltete, hemmend Quecksilberschicht beliebig lange eliminiert. Für die betreffende Frist muſ die Kommunikation zwischen dem unteren Reservoir, bezw. dem eigentliche Vakuum und der Wasserluftpumpe durch eine weitere, auf der Figur gleich falls fehlende sechste Röhre hergestellt werden. Auch diese Form de v. Baboschen Pumpe liefert Desaga.

Nach Krafft ist die Zerbrechlichkeit des Apparats in der Hand desse der mit dem Liebigschen Kaliapparat umzugehen gewohnt ist, nicht groſs Störend ist nur die Zerbrechlichkeit der Fallröhre, mit der man sich abfinde muſs. Für die Leistungsfähigkeit der Pumpe sei Folgendes angeführt. Ei nicht getrockneter Literkolben war nach 30 Minuten bis zur verschwindende Ablesbarkeit des Quecksilbermanometers evakuiert, nach 50—60 Minute zeigte sich reines Kathodenlicht und nach einigen Stunden war auch diese wieder verschwunden, das Vakuum also ein möglichst vollkommenes geworden Fünfzig Stunden fiel das Quecksilber ununterbrochen in der dünnwandige Sprengelröhre. Erst da wurde das Vakuum plötzlich schlechter, d. h. es tra unvermittelt wieder Kathodenlicht auf und bei näherem Zusehen zeigte e sich, daſs die Sprengelröhre schlieſslich gesprungen, ein Eindringen der Luf aber durch das in der umgebenden Mantelröhre befindliche Quecksilber ver hindert worden war. Die Pumpe muſs also wohl nach diesen Erfahrunge als eine der besten bezeichnet werden.

Auch zum Auspumpen von Exsikkatoren ist, wie hier gleich erwähn sei, der Apparat sehr brauchbar, da selbst hygroskopische Substanzen in de so erreichbaren Leere, — über Schwefelsäure erhält man noch ca. 1 mm — mit groſser Schnelligkeit getrocknet werden.

Sicherheitsvorrichtungen.

Um bei einem Platzen des evakuierten Apparats, welches zwar auſser ordentlich selten vorkommt, immerhin aber doch eintreten kann, durch sein umhergeschleuderten Teile nicht verletzt zu werden, thut man gut, bei solche Destillationen eine Schutzbrille, und noch besser eine Schutzmaske aufzusetzen.

Da für gewöhnlich mit den üblichen Wasserluftpumpen gearbeitet wird, kann es namentlich bei Anfängern vorkommen, daſs sie nach beendeter Vakuumdestillation plötzlich den Wasserleitungshahn schlieſsen, worauf Wasser bis in das Destillat zurückspritzen wird. Es ist deshalb gut, zwischen ihm und der Pumpe eine groſse leere Flasche zur etwaigen

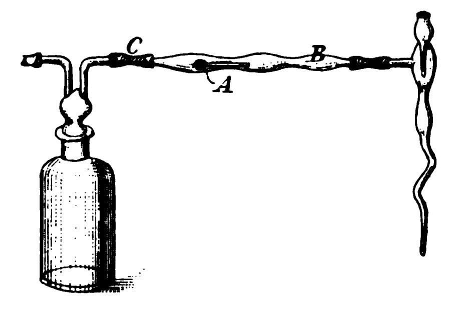


Fig. 29. Rückschlagventil.

Aufnahme dieses Wassers oder ein Rückschlagventil, bezw. beide einzu schalten. Das Rückschlagventil besteht aus dem ein wenig zugespitzten Glas stab *A*, über welchen an der Zuspitzung ein Stückchen Gummischlauch ge zogen ist. Er liegt in der Röhre *B* freibeweglich. Tritt Rücksteigen de

Wassers von der Pumpe her ein, so nimmt dieses den Glasstab mit, der sich in einer Verengung des Rohres *C* festklemmt, welches hierdurch für den Durchgang des weiter ankommenden Wassers gesperrt ist.

Diese nicht absolut zuverläſsige Vorrichtung ist im Königsberger Laboratorium durch eine scheinbar etwas kompliziertere, aber völlig sicher funktionierende Einrichtung ersetzt, die sich ebenfalls jeder leicht selbst herstellen kann, und welche sich in fünfzehnjähriger Benutzung ausgezeichnet bewährt. Wir finden sie auf Figur 27 mit abgebildet. Sie besteht in Folgendem: Von der Luftpumpe *A* geht ein Rohr durch einen Stopfen bis in den Hals einer Flasche *B*, welche Quecksilber enthält, und durch die zweite Durchbohrung des Stopfens geht ein Rohr *C*, welches zum Destillationsapparate führt, bis unter das Quecksilber. Infolgedessen muſs die durch die Luftpumpe aus dem Apparat gesogene Luft durch dieses Quecksilber hindurchgehen. Die Länge dieses zweiten Rohres betrage bis zum Punkte *D* gegen 800 mm. Mit ihm wird nach Einschaltung eines T-Stückes der zu evakuierende Apparat verbunden. Hört die Wirksamkeit der Pumpe selbst ganz plötzlich auf, so wird das Quecksilber etwa 760 mm in diesem Rohr *C* in die Höhe steigen. Da dieses aber schon bis *D* gegen 800 mm lang ist, kommt nichts davon in den evakuierten Destillationsapparat, dessen Inhalt somit niemals durch eine Unregelmäſsigkeit der Luftpumpe gefährdet ist.

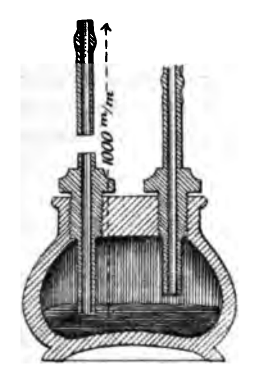


Fig. 30. Eiserner Quecksilberbehälter, welcher als Sicherheitsvorrichtung bei Destillationen im luftverdünnten Raume eingeschaltet werden kann.

Am T-Stück befindet sich ein ins Freie führendes Stück Gummischlauch *a*, welches während der Destillation durch einen Schraubenquetschhahn verschlossen ist. Der Quetschhahn ermöglicht nach ihrer Beendigung durch langsames Öffnen ein ruhiges Wiedereinströmenlassen von Luft in den evakuierten Apparat. Die weitere Abzweigung vom Rohre *C* führt zum Manometer *M*.

Kähler und Martini, Berlin, haben die Vorrichtung verbessert, indem sie das am Boden stehende Quecksilbergefäſs nebst den zum Tische hinaufführenden Glasröhren aus Eisen (siehe Fig. 30) anfertigen lieſsen. Der Gebrauch des Apparats im übrigen wird dadurch in keiner Weise beeinfluſst, nur sind die auf dem Boden des Raumes stehenden Teile unzerbrechlich.

Der Quetschhahn *R* ermöglicht die Regulierung der zum Aufheben des Stoſsens durch die zu destillierende Flüssigkeit perlenden Luft, und die Verengung des Glasrohrs bei *V* verhindert ein übermäſsig schnelles Hinaufspringen des Quecksilbers nach dem Abstellen der Luftpumpe.

Manometer (Vakuummeter).

Die in Verwendung stehenden Manometer sind nichts anderes als abgekürzte Quecksilberbarometer. Fig. 26 stellt ein solches von transportabler Form dar, wie es meistens bei Vakuumdestillationen benutzt wird. Die auf Spiegelglas angebrachte Skala gestattet ein recht genaues Ablesen des während der Destillation im Apparate noch vorhandenen Drucks.

Vis[1] hat darauf hingewiesen, dafs diese U-förmigen Vakuummeter den Nachteil haben, bald ungenau zu werden, zumal dann, wenn das Quecksilber einige Male schnell in den geschlossenen Schenkel zurückgeschlagen ist.

Hierbei springt bekanntlich auch öfter der Kopf des geschlossenen Endes ab, indem er dem Anprall des Quecksilbers nicht zu widerstehen vermag. Verfasser hat an seinen Apparaten diesen letzteren Übelstand seit vielen Jahren dadurch endgültig beseitigt, dafs er das Rohr sich ziemlich dicht unterhalb des geschlossenen Schenkels sehr stark verengen läfst. Indem das hinaufspringende Quecksilber sich jetzt durch diese enge Stelle zwengen mufs, verliert sein Stofs so sehr an Kraft, dafs das Zerschlagen des Apparats niemals mehr eintritt.

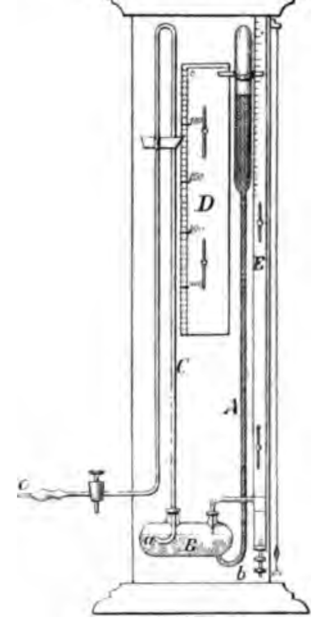
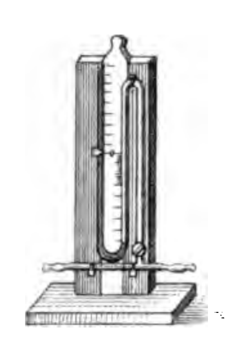


Fig. 32. Manometer für genauer Druckablesungen.

Bei schnellem Zurückschlagen des Quecksilbers wird aber nach Vis stets etwas Luft mitgerissen, und damit ist dann ein dauernder Fehler vorhanden. Da man von Metallvakuummetern von vornherein keine grofse Genauigkeit erwarten kann, hat er folgendes Vakuummeter, das diesen Übelstand nicht zeigt, konstruiert, das sich bei ihm seit längerer Zeit gut bewährt hat.


Fig. 31. Manometer.

Es ersetzt zugleich im Laboratorium ein Barometer.

Das Gefäfs B des Heberbarometers A hat eine besondere, nämlich gröfsere Form als gewöhnlich. In dasselbe taucht die mit dem zu evakuierenden Raume zu verbindende Röhre C, welche an dem einen Ende a ausgezogen und in entgegengesetzter Richtung vom Barometerrohr umgebogen ist, natürlich so, dafs die Öffnung bei a noch unter dem Quecksilber steht. Dieses ebenso wie die Biegung bei b an dem Barometerrohr hat den Zweck, beim Abstellen der Luftleere etwa mitgerissene Luft aus dem Barometervakuum fern zu halten. An dem anderen Ende von C befindet sich ein Dreiweghahn, welcher eine Kommunikation des Endrohrs c sowohl mit dem Rohre C, als mit der Atmosphäre gestattet. Am Rohre C ist ein verschiebbarer Zeiger angebracht. Zwischen beiden Röhren A und C ist weiter ein in Millimeter geteilter Mafsstab so verschiebbar, dafs der Zeiger oben an seinem Nullpunkte auf die Barometerhöhe eingestellt werden kann. Neben A ist ein ebenfalls in Millimeter geteilter Mafsstab verschiebbar, welcher sich mittels Stellschraube verschieben läfst, so dafs der Nullpunkt auf den unteren Queck-

[1] *Ch. Z.* 24. 37.

silberspiegel in *B* eingestellt werden kann. Der Nullpunkt ist in der bei Barometern üblichen Art durch eine Spitze festgelegt. Mittels des an *C* angebrachten verschiebbaren Zeigers mifst man die Entfernung des herrschenden Vakuums von der absoluten Luftleere an dem zwischen *C* und *A* sich befindenden Mafsstab *D* ab. An der Seite hängt ein Lot. Das Ganze ist auf Holz montiert und zum Aufhängen eingerichtet. Verfertigt wird der Apparat von Kramer in Freiburg i. B.

Die Destillationskolben.

Die regelmäfsige Anwendung der Vakuumdestillation mit ihren grofsen Vorteilen wird sehr erleichtert, wenn man sich eine Anzahl von Destillierkolben verschiedenen Inhalts aber mit gleich langen und gleich weiten Hälsen und Abflufsröhren anfertigen läfst, sowie stets die gleiche Rohrstärke zur Herstellung der Capillarenspitze benutzt, so dafs dauernd dieselben Stopfen verwendet werden können.

Wir wissen, dafs zur ruhigen Destillation im fast luftleeren Raume das Durchperlen eines Luftstroms (oder indifferenten Gasstroms) durch die zu destillierende Flüssigkeit nötig ist. Auf Abbildung 23 sehen wir, wie dieses sich an einer gewöhnlichen Retorte und natürlich ebenso gut an einem Kolben erreichen läfst. Durch einen doppelt durchbohrten Stopfen führt man erstens ein Thermometer, und zweitens ein an seinem unteren Ende innerhalb der Retorte zu einer Capillare ausgezogenes Glasrohr.

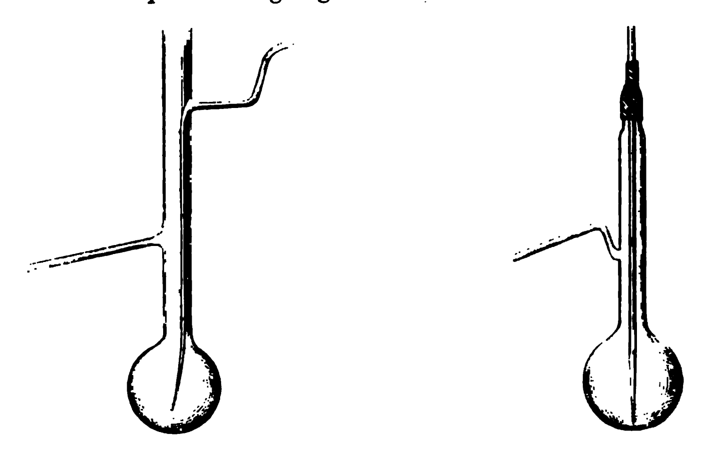


Fig. 33. Destillationskolben nach ANSCHÜTZ.

ANSCHÜTZ hat dann die Kapillare, wie nebenstehend abgebildet ist, gleich in einen Kolben mit einschmelzen lassen oder, wenn ein Thermometer anzubringen nicht nötig ist, die Kapillare mittels Gummischlauchs in dem ausgezogenen Halse eines Kolbens zu befestigten empfohlen, welche letztere Anordnung in ihrer Einfachheit viel für sich hat.

Hinsichtlich des weiteren Abdichtens der Apparate wollen wir hier gleich erwähnen, dafs man lange Zeit des Dichthaltens halber, wenn möglich, keine Kork-, sondern nur Kautschukstopfen bei der Zusammenstellung der-

artiger Apparate anwandte. Dann theilte aber BRÜHL[1] mit, daſs zun Dichten von etwaigen Korkverschlüssen dicke Kollodiumlösung die bester Dienste thut. Die Korke werden durch diese wie glasiert und ebenfalls ab solut luftdicht. Hiernach sind diese also nicht als ganz ausgeschlossen zu betrachten, was für einfach ausgestattete Laboratorien, in denen nicht gleich Kautschukstopfen von jeder Gröſse vorhanden sind, immerhin von Interesse ist. Später ist BRÜHL[2] nochmals auf diesen Punkt zurückgekommen, indem er angiebt, daſs er jetzt bei Vakuumdestillationen immer Kautschukstopfen benutzt, zumal sie auch bei hohen Temperaturen nicht mehr als Korkstopfen angegriffen werden, indem sie, wenn in geeigneten Abständen angebracht, von den heiſsen Dämpfen kaum erreicht werden.

Weiter empfiehlt sich nach HELL und JORDANOFF[3] bei Benutzung von Kautschukstopfen das zu einer Kapillare ausgezogene Rohr, durch eine besondere Klammer festzuhalten, indem es nach ihnen öfters vorkommt, daſs diese Glasröhre während der Destillation infolge des Erweichens des Kautschuks, der dann allzu sehr den heiſsen Dämpfen ausgesetzt war, was vielleicht nicht immer zu vermeiden ist, in die Retorte hineingepreſs wird, wodurch ihre Kapillare abgebrochen und die im schönsten Gange befindliche Destillation auf das Störendste unterbrochen wird. Die ANSCHÜTZschen Kolben mit eingeschmolzener Kapillare bringen den Nachteil mit sich daſs sich die Kapillare, sobald der Destillationsrückstand stark schmierig ist schwer oder gar nicht reinigen lässt. Unter Benutzung des von ANSCHÜTZ angewandten Prinzips hat dann LEDERER[4] durch eine kleine Abänderung des gewöhnlichen Fraktionskolbens den erwähnten Übelstand vermieden Dieselbe besteht darin (s. Fig. 34), daſs zwischen dem eigentlichen Siede-

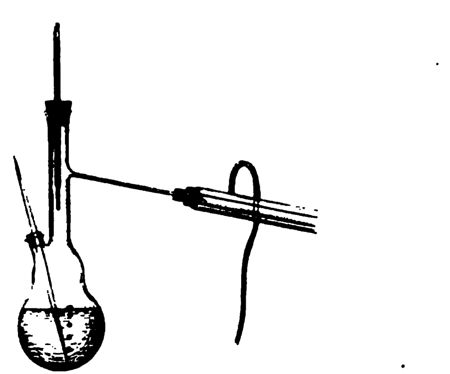


Fig. 34. Destillationskolben nach LEDERER.

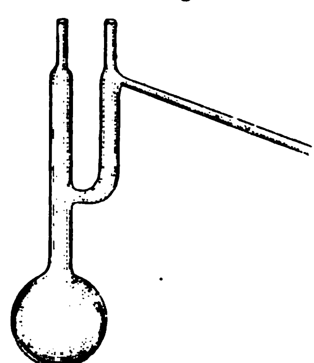


Fig. 35. Destillationskolben nach CLAISEN.

gefäſs und dem Steigrohr ein cylindrisches Gefäſs eingefügt wurde, das an dem eingezogenen Teil einen Ansatz trägt. In diesen wird mittels Stopfens ein an beiden Enden kapillar (möglichst fein) ausgezogenes Glasrohr eingesetzt. Das in den Siederaum mündende Kapillarende kann durch geeignete Stellung des Stopfens und infolge seiner Biegsamkeit leicht bis zur tiefsten Stelle des Kochgefäſses geführt werden, so daſs die Wirkung der Ka-

[1] *B.* 24. 3375. — [2] *B.* 26. 2510. — [3] *B.* 24. 637. — [4] *Ch. Z.* 19. 751.

pillare bis zum letzten Augenblicke der Destillation zur Geltung kommt. Der Apparat ist von Bender und Hobein in München zu beziehen.

Der Kolbenhals bei den CLAISENschen[1] Destillationskolben, welches die gegenwärtig wohl am meisten benutzten sind, und zu deren Besprechung wir jetzt übergehen, ist im Anschlufs an das auf S. 31 besprochene KAHLBAUMsche Normalsiederohr, zweiteilig. Das eine Stück dient zum Einbringen des Kapillarrohrs, der seitliche Ansatz zur Aufnahme des Thermometers. Die oberen Öffnungen sind von solcher Weite, dafs ein Stück Kautschukschlauch bequem hinübergezogen und andererseits das Kapillarrohr und das Thermometer noch leicht durchgeschoben werden können. Sie können aber natürlich auch genügend grofs für einfach durchbohrte Stopfen sein. Man vermeidet hier jedenfalls die Übelstände, welche die Anwendung der doppelt durchbohrten Kautschukstopfen mit sich bringt, nämlich das häufige Abbrechen der Kapillarfäden und das Zerdrücktwerden der Thermometer. Aufserdem ist von ganz besonderer Wichtigkeit, dafs bei ihnen bei stofsweisem Sieden ein Überschleudern der Flüssigkeit bis in den Kühler hier schon an sich weniger möglich, als bei einem einfachen Kolbenhals ist. So gut wie ganz kann es vermieden werden, wenn man in das Seitenrohr, das dann oben nicht verengt sein kann, gröbere Glasstücke, die nicht in den Siedekolben zu fallen vermögen, einfüllt, welche den Stofs der aufwärts geschleuderten Flüssigkeit brechen.

Noch sicherer wird dieses erreicht, wenn man einem Vorschlag von ANGELI[2] folgt. Nach ihm kommt es nämlich manchmal vor, dafs trotz aller Vorsichtsmafsregeln bei kleinen Flüssigkeitsmengen Überhitzungen eintreten, durch die ein Teil der Flüssigkeit in die Vorlage geschleudert wird. Zur Vermeidung des Übelstandes füllt er nun den Destillierkolben fast vollständig mit Glaswolle, und erst, nachdem diese die Flüssigkeit aufgesogen hat, destilliert er aus einem Bade.

Den Raum über den groben Glasstücken kann man, wie CLAISEN weiter empfiehlt, — natürlich nur bei Flüssigkeiten von nicht zu hohem Siedepunkte, — mit Glasperlen ganz oder teilweise ausfüllen, und so die Vorteile der HEMPELschen Kolonne mit der Vakuumdestillation verbinden. Auf letztere Weise hat er viel raschere Trennungen und viel schärfere Siedepunkte erzielen können als bei dem gewöhnlichen Verfahren. Indes auch schon ohne die Glasstücke und Glasperlen machen sich infolge des vom Dampf zurückgelegten längeren Weges die Unterschiede des Erhitzens über freier Flamme und der Destillation aus einem Bade, welch letzteres Verfahren Verfasser also stets anwendet, nicht in dem Mafse geltend, wie bei dem einfachen Kolbenhalse.

Die Vorlagen.

Hat man Flüssigkeiten im luftverdünnten Raume zu destillieren, so kann man sich meist der gewöhnlichen Vorlagen bedienen, wie Fig. 23 zeigt. Erstarrt das Übergehende jedoch rasch, so müssen Verstopfungen im Kühlrohr eintreten, da man es an der Stelle, wo sich Kautschukverbindungen befinden, nicht von aufsen anwärmen kann. In solchem Falle bedient man sich deshalb direkt an die Kolben angeschmolzener Vorlagen von genügendem Fassungsraum. In ihnen kann dann das Erstarrende auch während der

[1] *Ann.* 277. 178. — [2] *C.* 1893. 2. 936.

Destillation durch Wiederanwärmen zum Schmelzen gebracht werden. Von den beiden abgebildeten Formen rührt die erste, sowie die Idee selbst, von ANSCHÜTZ, die zweite Form von MUENCKE her.

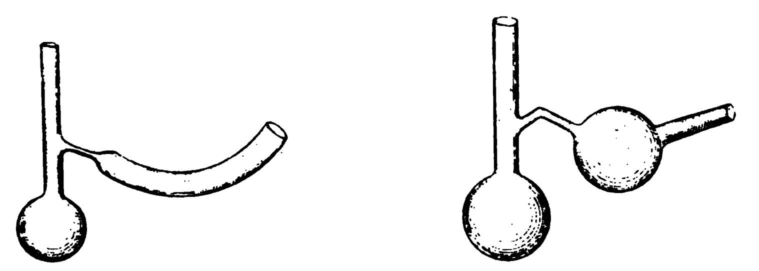


Fig. 36. Destillationskolben mit angeschmolzener Vorlage.

Also derartig kurze Ansätze genügen meist schon bei Destillationen im luftverdünnten Raume als Kühlvorrichtung, namentlich wenn man sie in Eiswasser legt oder, nachdem man sie mit Fließpapier umwickelt hat, mit Wasserleitungswasser berieselt. Fast stets reicht, falls diese Vorrichtung nicht genügt, aber ein längeres Glasrohr als Kühler infolge der Luftkühlung aus. Wirkliche Wasserkühler, wie wir sie auf Fig. 37 und Fig. 33 sehen, sind nur selten nötig.

Fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raum.

Um bei Vakuumdestillationen die Vorlagen wechseln zu können, ohne die Destillation selbst unterbrechen zu müssen, sind zahlreiche Apparate angegeben worden. Falls die Vorlagen abnehmbar sein sollen, müssen sie ermöglichen, daß, obgleich das Vakuum im Destillationsraum erhalten bleibt, dennoch Luft wieder in die Vorlage strömt, da es sonst infolge des äußeren Luftdrucks unmöglich ist, sie los zu nehmen. Daher lassen sich an diesen Apparaten Dreiweghähne nicht umgehen, sobald es sich um größere Flüssigkeitsmengen handelt, während BRÜHL[1] für kleinere Mengen diese zu vermeiden verstanden hat, wie wir an seinem Apparate sehen.

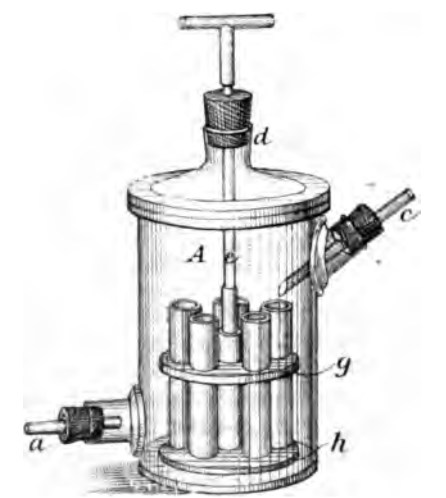


Fig. 37. Vorlage für fraktionierte Vakuumdestillation.

Der bei *a* zu evakuierende, einerseits offene und mit abgeschliffenem Rande versehene Glascylinder *A* ist durch einen aufgeschliffenen Deckel verschließbar. In den seitlichen Tubus des Cylinders *A* ist mittels Kautschukstopfens das Destillationsrohr *c* eingepreßt. Der centrale Tubulus *d* im Deckel

[1] *B.* 21. 3339 u. 26. 2510.

wird von einem mit Griff versehenen Glasstabe *e* durchsetzt, dessen Dichtung ebenfalls mittels eines Kautschuksstopfens geschieht. Dieser Glasstab reicht fast bis zum Boden des Cylinders *A* und ist in einiger Entfernung vom unteren Ende durchbohrt. In die Bohrung ist ein Stift eingelassen, an welchen mittels Bajonettverschlusses der Rezipientenhalter angehängt werden kann. Dieser besteht aus einer Hülse, an welcher die Scheiben *g* und *h* befestigt sind. In ihre kreisförmigen Ausschnitte werden die als Vorlagen dienenden Probiergläser eingesetzt.

Mit Hilfe dieser Vorrichtung ist es möglich, nach dem Evakuieren des Cylinders *A* die Scheiben in ihm zu drehen, und so das Destillat fraktioniert in den einzelnen Gläschen aufzufangen, ohne irgend etwas am Apparate öffnen zu müssen. Als Dichtungsmittel für Deckel und Cylinder soll eine Mischung aus gleichen Teilen Wachs und Schweineschmalz dienen (s. S. 50). Der schon vor 12 Jahren konstruierte Apparat hat sich sehr bewährt und wird viel benutzt.

Wir geben weiter noch die Abbildung und Beschreibung zweier von Lederer[1] angegebenen Vorlagen wieder. An sie soll sich die neueste, von Fogetti angegebene Form schliefsen und fügen wir hieran Abbildung und Beschreibung eines von Bender und Hobein in München gelieferten Apparats, der sich nach des Verfassers Erfahrungen ausgezeichnet bewährt. Wir glauben, dafs man mit einem dieser Apparate stets zum gewünschten Ziele gelangen wird, und gehen auf die anderen vorgeschlagenen Konstruktionen deshalb nicht weiter ein.

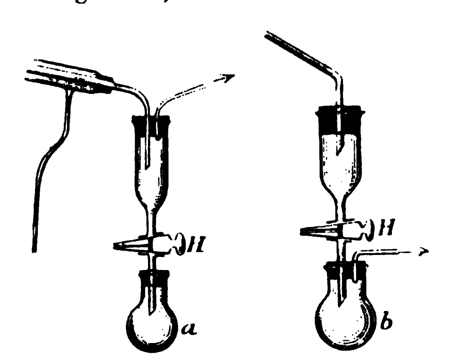


Fig. 38. Vorlagen für fraktionierte Vakuumdestillation.

Auf Fig. 38*a* sehen wir, wie das aus einem Kühler kommende Destillat in einen Vorstofs läuft, durch dessen doppelt durchbohrten Stopfen ein zweites Rohr zur Luftpumpe führt. Der Dreiweghahn *H* gestattet auch das als Vorlage dienende Kölbchen mit dem Destillationsapparat so zu verbinden, dafs es ebenfalls luftleer gepumpt wird. Will man es abnehmen, nachdem eine Fraktion bei bestimmtem Siedepunkt übergegangen ist, so stellt man nunmehr den Dreiweghahn um, dafs wohl das Vakuum im Destillationsapparat bei fortarbeitender Pumpe erhalten bleibt, aber Luft in das Vorlagekölbchen treten kann. Hierauf kann man es abnehmen, durch ein anderes ersetzen und nach erneuter Hahnumstellung mit dem Fraktionieren fortfahren.

Fig. 38b gestattet während der Abnahme des Vorlagekölbchens nach entsprechender Umstellung des Dreiweghahns *H* die Luftpumpe abzustellen, und nach Ersatz desselben durch ein anderes erst dieses wieder luftleer zu pumpen, bevor man es von neuem mit dem Destillationsapparat in Verbindung setzt. Dieses ist bei 38a nicht angängig. Doch wird das geringe Luftquantum im Kölbchen durch eine gute Wasserluftpumpe so schnell nach dem Öffnen des Dreiweghahns abgesogen, dafs es nicht viel zu bedeuten hat.

[1] *Ch. Z.* 19. 751.

FOGETTI [1] hat ganz neuerdings also folgenden Apparat zum fraktionsweisen Auffangen des Destillats bei Destillationen im luftverdünnten Raume angegeben, der sich ihm in dreijähriger Benutzung aufs beste bewährte.

Er umgeht wie der BRÜHLsche Apparat die Nothwendigkeit, dafs beim Wechsel der Vorlage jedesmal die Destillation unterbrochen werden mufs, und besteht aus drei durch Verschmelzen luftdicht in einander gefügten Scheidetrichtern. Jede der drei Kugeln ist in entsprechender Höhe mit einem seitlichen Ansatz mit Glashahn versehen, die oberste Kugel trägt aus praktischen Gründen sogar zwei solcher Ansätze. Das Arbeiten mit dem Apparat gestaltet sich folgendermafsen. Hahn *c* steht mit der Saugpumpe in Verbindung. Bei geschlossenen Hähnen *d*, *e* und *f* und offenen Hähnen *a*, *b* und *c* wird die erste Fraktion in der

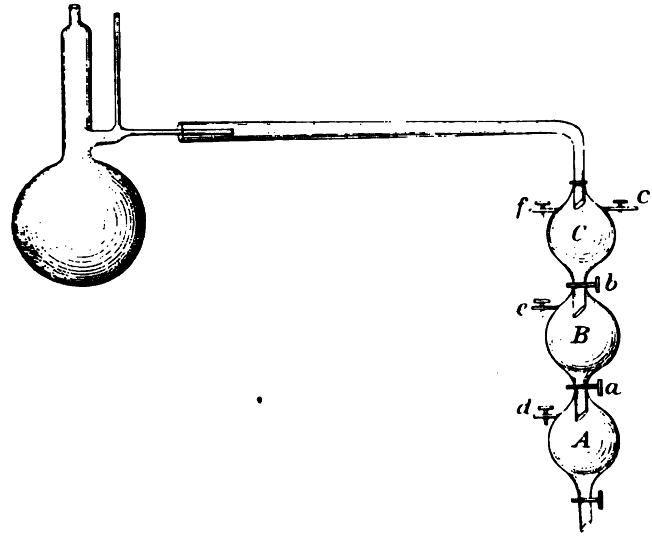


Fig. 39. Apparat für fraktionierte Vakuumdestillation.

Kugel *A* aufgefangen. Beim Wechseln der Fraktion wird Hahn *a* geschlossen und Kugel *A* entleert. Die zweite Fraktion sammelt sich in Kugel *B*. Beim Wechseln derselben wird Hahn *b* geschlossen und Kugel *B* entleert. Während die dritte Fraktion sich in Kugel *C* ansammelt, werden Kugeln *A* und *B* vermittelst einer eigenen Saugpumpe evakuiert, bis dieselbe Verdünnung wie in Kugel *C* erreicht ist. Um nun eine vierte Fraktion aufzufangen, wird der Inhalt von Kugel *C* durch Öffnen der Hähne *a* und *b* nach Kugel *A* gebracht und Hahn *a* geschlossen. Während die vierte Fraktion in Kugel *B* aufgefangen wird, wird Kugel *A* entleert etc. Dieser Apparat lässt sich auch durch Zusammenfügen von Scheidetrichtern unter Anwendung von doppelt durchbohrten Gummistopfen und gebogenen Glasröhren mit Quetschhähnen improvisie ren.

Wir geben nun noch zum Schlufs die Abbildung des erwähnten vollkommen montierten gröfseren Apparates für fraktionierte Destillation im luft-

[1] *Ch. Z.* 1900. 374.

verdünnten Raum, der ebenfalls mit Hilfe einiger Glashähne herstellbar ist. Das äufsere Rohr eines CLAISENschen Kolbens sehen wir mit Glassplittern gefüllt, und über diesen das Thermometer. Die Destillation erfolgt aus einem Metallbade, dafs wie auch KRAFFT[1] empfiehlt, WOODsche Legierung enthält. Das Destillat gelangt direkt in eine Art von Vorstofs, indem sich nur höchst selten Kühler einzuschalten als nötig erweist. An dem Vorstofs sitzt einmal ein Hahn *C* mit nicht zu enger Bohrung, der zur Vorlage führt, zweitens steht dieser Vorstofs durch ein Rohr *A*, welches durch eine geeignete Biegung den Ablauf von Destillat unmöglich macht, mit dem Vakuumreservoir, der Luftpumpe und dem Manometer in Verbindung. Als

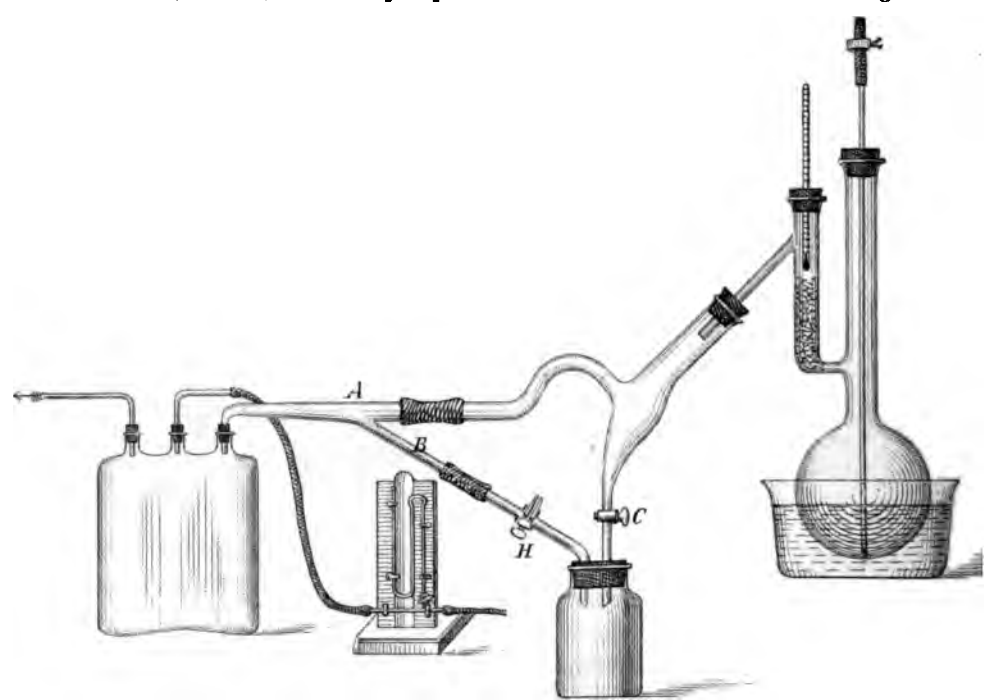


Fig. 40. Gröfserer Apparat für fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raume.

Vakuumreservoir dient eine etwa 3 l haltende, dreifach tubulierte Flasche. Von der Vorlage führt aufserdem mittels doppelt durchbohrten Stopfens ein Rohr *B* nach dem Rohr *A*. Auch das Rohr *B* ist durch einen Hahn *H* absperrbar, der aber an dieser Stelle ein Dreiweghahn ist. Er ermöglicht, sobald die Vorlage gewechselt werden soll, sie ohne Aufhebung des Vakuums im Destillationsraum mit der äufseren Luft in Verbindung zu setzen und so abnehmbar zu machen. Das während des Auswechselns der Vorlage ankommende Destillat sammelt sich in der kurzen Zeit, die dieses erfordert, über dem Hahn *C*, und läuft nach wiederhergestelltem Vakuum in die neu herangebrachte Vorlage. Um den Apparat beweglicher zu machen, sind die Röhren

[1] *B.* 28. 2588.

A und *B* durchschnitten, und mit Kautschukröhren wieder verbunden. Selbstverständlich kann man an Stelle der in der Abbildung wiedergegebenen Vorlage auch die drehbare Vorlage BRÜHLs einschalten.

Abhaltung der Feuchtigkeit.

Ist die von der Wasserluftpumpe her in den Apparat tretende Feuchtigkeit störend, so schaltet man zwischen beiden ein mit Phosphorsäureanhydrid gefülltes Rohr ein.

Andererseits braucht man hochsiedende Oele nicht erst, wie es bei gewöhnlichen Destillationen, um bei diesen das Stofsen zu vermeiden doch stets zu empfehlen ist, durch irgend ein Trockenmittel, wie Chlorcalcium, vom Wasser zu befreien, sondern man kann sie bei vermindertem Druck direkt destillieren, indem hier zuerst das Wasser übergeht. So teilt KROEVENAGEL[1] mit, dafs, wenn man im Destillationsapparat rohen Methylendimalonsäureester bei 12 mm Druck längere Zeit auf 50° erwärmt, alles Wafser fortgeht, worauf der Ester selbst zwischen 190° und 200° ruhig überdestilliert.

Die Tiefe des Minderdrucks während der Destillation nebst Regulierung des Vakuums.

Vor 15 Jahren empfahl noch KRAFFT[2] speziell unter einem Druck von 100 mm Quecksilber zu arbeiten, in dessen Höhe seine geringfügigen Schwankungen weit weniger auf den Stand des Thermometers influieren, als bei sehr kleinen Pressionen. Unter diesem tritt, wie er bemerkt, aufserdem das im letzteren Falle bereits ganz besondere Vorsicht zu seiner Vermeidung erfordernde Stofsen siedender Flüssigkeiten, über das wir bereits ausführliches gehört haben, kaum jemals auf. Er liegt aber zur vollständigen Schonung vieler Körper bereits tief genug. Namentlich aus dem als vorletzten angeführten Grunde will es mir scheinen, als ob bei einem Druck von 100 mm weit weniger gearbeitet wird, als vielleicht angebracht ist. Sehr häufig mag es bei ihm möglich sein, mit dem gleichen Erfolge, an Stelle eines komplizierteren, einen ganz gewöhnlichen, etwa aus einem CLAISENschen Kolben und einer Retortenvorlage hergestellten Apparat zu benutzen, den man luftdicht mit der Luftpumpe verbindet, wobei, wenn man Glassplitter ins Aufsenrohr giebt, jedes Luftdurchsaugen überflüssig sein mag.

Um die Pressionen in einem so einfachen Apparate stets bis auf mindestens 0,1—0,5 mm genau im Apparat wieder herstellen zu können, schaltet KRAFFT zwischen Apparat und Luftpumpe eine starkwandige Flasche *A* (Fig. 41) ein, welche bei genügender Gröfse zugleich den Gang etwa ausnahmsweise unregelmäfsig arbeitender Luftpumpen nahezu vollkommen reguliert, die also als Vakuumreservoir fungiert. Kommuniziert nun dieser Raum mit der Atmosphäre (resp. einem Wasserstoffgas- oder Kohlensäuregasometer) vermittelst des mit zwei Hähnen versehenen Apparats *B*, deren äufserer in eine feine Spitze endigt, so vermag man mit geringer Übung jeden beliebigen Stand des Manometers zu fixieren, zumal wenn man den Wasserzuflufs der Pumpe schon ungefähr auf den betreffenden Druck eingestellt hat, und dieser Stand bleibt stundenlang unverändert.

[1] *B.* 27. 2346. — [2] *B.* 15. 1692.

Einen anderen Regulator hat KAHLBAUM[1] angegeben, der bei dieser Gelegenheit sich 5 Jahre nach KRAFFTS[2] Vorschlag dahin äufserte, dafs man zur vollen Ausnutzung der Vorteile der Destillation im luftverdünnten Raume erst dann komme, wenn der Druck auf oder unter 25 mm gesunken ist. Diese Anschauung ist jetzt auch allgemein, vielleicht also zu Unrecht, acceptiert, und da die jetzt gebräuchlichen Wasserluftpumpen ein Vakuum von 15 mm und weniger mit Leichtigkeit liefern, pflegt meist bei diesem gearbeitet zu werden.

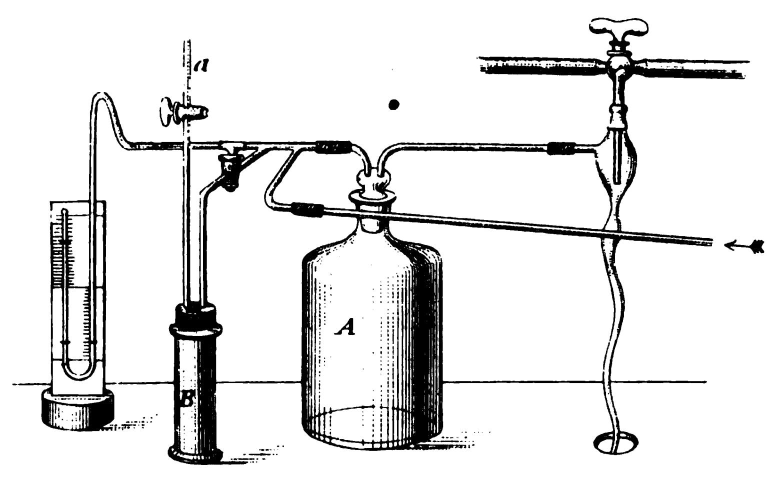


Fig. 41. Vakuumdestillation mit Druckregulator.

KRAFFT[3] hat dann im Jahre 1895 mit WEILANDT gezeigt, dafs man im wirklich luftleeren Raume allerdings Resultate erhält, die die selbst bei sehr niedrigen Drucken erzielbaren wiederum gänzlich hinter sich lassen. Die Notwendigkeit der Destillation im wirklich luftleeren Raume wird aber immer nur Ausnahmefall sein. Die zur Herstellung solcher Luftleere von ihm benutzte Pumpe ist im vorangehenden bereits beschrieben. Sein erster grofser, mit der neuen Methode erzielter Erfolg war bekanntlich die Darstellung von Milchsäure in krystallisiertem Zustande,[4] worum man sich über ein Jahrhundert vergeblich bemüht hatte. Destilliert man Milchsäure bei irgendwie höherem Druck, so bleibt sie entweder wasserhaltig, oder verliert teilweise Wasser und geht in Laktid oder Milchsäureanhydrid über, worauf die eigentliche Säure nicht mehr krystallisiert. Bei dem von ihm mit der beschriebenen Luftpumpe erzielten Vakuum blitzt, wie er nachher fand, bereits das Kathodenlicht auf, und so bezeichnet er jetzt seine Methode als:

Destillation beim Vakuum des Kathodenlichts.[5]

Die Vakuumdestillation im strengsten Sinne des Wortes ist bis zu dieser Lösung der Frage durch KRAFFT eine nur unvollkommen gelöste Aufgabe

[1] *B.* 25. 2885. — [2] *B.* 20. 1834. — [3] *B.* 29. 1316. — [4] *B.* 28. 2591.
[5] *B.* 29. 1317.

:blieben, wie man aus den Erfolgen seiner Versuche zu schliefsen berechtigt t. Dieser Mifserfolg ist wesentlich zwei Ursachen zuzuschreiben. Wie er mächst zeigte, ist die Messung tiefster Drucke oder richtiger gesagt, des 'erschwindens derselben vermittelst der Quecksilbermanometer eine unsichere nd für die eigentliche Vakuumdestillation daher ungenügende Methode, so afs man kein sicheres Urteil über den Minderdruck, bei welchem man rbeitet, auf diesem Wege haben kann. Sodann gelingt es nur bei solchen ubstanzen, die unter gewöhnlichem Druck sehr schwer und meist nicht anz unzersetzt flüchtig sind, die Siedetemperatur beim völligen Vakuum nit Leichtigkeit und Schärfe zu bestimmen, da alle anderen Körper bei mm Druck entweder gasförmig sind, oder die Flüchtigkeit des Äthers und Chloroforms besitzen, was die Herstellung eines grofsen Vakuums natürlich ehr erschwert.

Da also Manometer hier als Druckmesser nicht mehr brauchbar sind, erbindet er seinen Apparat mit einer HITTORFschen Röhre, in der das Auf-litzen des Kathoden-ichts das Verschwinden eden mefsbaren Drucks, der wohl richtiger das Vorhandensein eines völligen Vakuums an-zeigt.

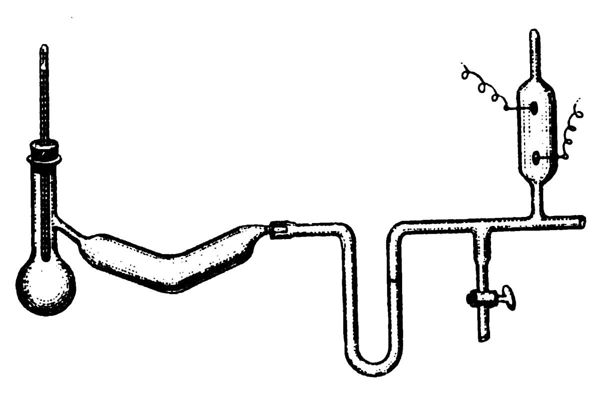


Fig. 42. Destillation beim Vakuum des Kathodenlichts.

Bei den Milchsäure-destillationen erschien es hm seiner Zeit in Rücksicht auf etwaige Wasserabspaltung nötig, zwischen dem Destillationsapparat und der Pumpe ein Chlorcalcium-ohr mit lockerem Wattepfropfen einzuschalten, um jede Möglichkeit einer Stauung von Dampfspuren, — die längere Zeit fortgesetzt, einen etwas höheren Druck im Siedeapparat gegenüber dem durch las Manometer angezeigten, veranlassen können — zu beseitigen. Bei den folgenden Versuchen konnte dieses Chlorcalciumrohr weggelassen werden. Bei Eiskühlung der Vorlage kommen dann für Substanzen, die im Vakuum bei 100° und darüber sieden, keine den Gang des Versuchs störenden Dampfmengen in die direkt vermittelst eines Glasrohrs angeschlossene und kontinuierlich arbeitende Quecksilberpumpe. Wo Luft und Gase ganz fehlen, st offenbar die Bildung von schwer kondensierbaren Nebeln und Bläschen, welche bei der gewöhnlichen Destillation doch häufig sehr stört (siehe S. 22), nicht möglich und bei hinreichender Abkühlung bleibt das Destillat im flüssigen oder erstarrten Zustande, bis auf schwer wahrnehmbare Spuren, vollständig in der Vorlage zurück. Neben der Abkühlung der Vorlage besteht ein kleiner Kunstgriff, um das Übergehen von Dämpfen in die Pumpe zu vermeiden und zugleich auch den Druck auf das äufserste Minimum zu reduzieren, darin, dafs man von Anfang an eine kleine Substanzmenge in die Vorlage giebt und womöglich in dünner Schicht an deren Wandung erstarren

läſst. Eine solche Schicht übt augenscheinlich auf geringe Dampfspuren, namentlich zu Anfang des Versuchs, eine gröſsere Anziehung aus, als es die nackten Glaswände thun.

Die HITTORFsche Röhre für diese Art der Destillation kann man in sehr einfacher Weise aus cylindrischen, 6 cm langen und 2 cm weiten Glasröhren herstellen, in die man in Scheibchen endigende Platinelektroden in einer Distanz von 3 cm einschmilzt. Da die jedesmalige Prüfung nur kurze Zeit dauert, bleibt dieser äuſserst einfache, natürlich auch durch bessere Röhren ersetzbare Apparat recht lange brauchbar. Licht giebt er bereits bei Anwendung eines BUNSENschen Elements und eines ganz kleinen RUHMKORFFschen Funkeninduktors.

Sobald sich das apfelgrüne Kathodenlicht an den Wänden des Glases zeigt, muſs in den der Pumpe zunächst, also vor den Dämpfen des siedenden Körpers liegenden Teilen des Apparats die dem Kathodenlicht entsprechende auſserordentlich weitgehende Verdünnung von etwa ein Millionstel Atmosphäre eingetreten sein.

Für die Siedepunktsbestimmungen, deren Erfolge im Nachstehenden teilweise als Beispiele mitgeteilt werden, bedienten sich KRAFFT und WEILANDT stets eines Destillationskolbens von ca. 15 ccm Inhalt.

Das Thermometer war so eingesetzt, daſs es sich 20—30 mm über der siedenden Flüssigkeit befand, so daſs über der Quecksilberkugel bis zum Abfluſsrohr eine Dampfsäule von 25—30 mm vorhanden war, und die Dämpfe noch weitere 35—40 mm hoch stiegen. Letzteres wurde auch bei flottem Destillieren stets innegehalten, wenn der Hals des Kolbens noch einige Centimeter höher war, wodurch der Kautschukpfropfen geschont wurde. Sämtliche Destillationen sind sonach mit einer Dampfsäule von 60—70 mm Höhe über der Thermometerkugel ausgeführt.

Der Destillierkolben steht durch Kautschukschlauch oder durch einen Schliff mit einer Glasröhre in Verbindung, an welche die HITTORFsche Röhre in der abgebildeten Weise angeschmolzen ist. Die Vakuumablesung wird somit im Destillationsraume selbst ausgeführt, und man kann sicher sein, daſs über den destillierenden Dämpfen stets der gleiche, fast verschwindende Druck sich befindet.

Für die Bestimmung werden jedesmal 3—4 g Substanz eingefüllt, und der Versuch wird abgebrochen, sobald sich noch etwa 1 g Substanz im Kolben befindet. Die Vorlage bedeckt man mit nassem Flieſspapier und Eisstückchen, was wohl stets zur völligen Kondensation bei schwerer flüchtigen Körpern ausreicht. Wir lassen jetzt einige Angaben über Siedepunkte bei 15 mm Druck und in der gänzlichen Luftleere folgen:

Substanz	Siedepunkt im Vakuum	Siedepunkt bei 15 mm	Differenz
Heptadekan $C_{17}H_{36}$	81,0°	170,0°	89,0°
Nonadekan $C_{19}H_{40}$	111,0	193,0	82,0
Eicosan $C_{20}H_{42}$	121,0	205,0	84,0
Tricosan $C_{23}H_{48}$	142,5	234,0	91,5
Dotriacontan $C_{32}H_{66}$	205,0	310,0	105,0
Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$	138—139	215,0	77,0
Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$	154,5—155,5	232,5	78,0
Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$	153,0	232,5	79,5

Die Beschreibung des Verfahrens und Abbildung des Apparates zeigen, daſs KRAFFT und WEILANDT die Aufgabe der Destillation im Vakuum des Kathodenlichts so vollkommen und in so einfacher Form gelöst haben, daſs bei dem geringen Bedarf an Mitteln selbst kleinere Laboratorien sich ihrer bedienen können. Bei nochmaliger Herabsetzung des Siedepunkts um 80° wird gewiſs mancher schwerflüchtige Körper, der bei der gewöhnlichen Vakuumdestillation nur unter beginnender Zersetzung siedet, noch unverändert überzutreiben sein, worüber wir weiteres im Abschnitt „Sublimation“ finden. Für im gewöhnlichen Vakuum unzersetzt flüchtige Substanzen wird man sie natürlich nicht anwenden.

Destillation unter Überdruck.

Apparate für Destillationen unter Überdruck sind für Laboratoriumszwecke bisher nicht konstruiert worden.

Mit dem von KREY[1] für die Technik hergestellten hat ENGLER Versuche im groſsen angestellt und ist, von Fettsubstanzen ausgehend, zu Petroleumkohlenwasserstoffen gelangt.

Zu einigen Parallelversuchen im Laboratorium[2] bediente er sich im stumpfen Winkel gebogener Glasröhren, deren jede, mit ca. 30 g Substanz beschickt, zugeschmolzen und derart in einen Digestor eingesetzt wurde, daſs der leere, nach abwärts geneigte Schenkel herausragte. Nach vierstündigem Erhitzen auf ca. 350° wurden die Röhren herausgenommen, die Gase herausgelassen und diese Operation so oft wiederholt, bis die Reaktion durch Bildung eines genügend leichtflüssigen Produkts beendet schien. Die Reaktion war dabei ganz ähnlich der im KREYschen Apparate verlaufen.

Im vorangehenden Abschnitt finden wir besondere Angaben über die Destillation bezw. das Verhalten von:

Aceton aus Bariumacetat S. 45.
Aceton aus Calciumacetat S. 41.
Acetonylaceton S. 40.
Amidonaphtonitril aus naphtylaminsulfosaurem Natrium und Cyankalium S. 46.
Anhydrofenchokarbonsäure aus dem Bleisalz S. 47.
Anissäureester aus Calciumanisat S. 45.
Benzol S. 35.
Butyraldehyd aus Calciumbutyrat S. 44.
Cumalin aus cumalinsaurem Quecksilber S. 47.
Cyanchinolin aus chinolinsulfosaurem Kalium und Cyankalium S. 46.
Decylen aus Bariumdecylat S. 46.
Heptadekan S. 64.
Heptan aus Bariumazelaïnat S. 45.
Inosit S. 47.
Isocumarin aus isocumarinkarbonsaurem Silber S. 47.
Methan aus Calciumacetat S. 41.
Methylendimalonsäureester S. 61.
Milchsäure S. 62.
α_1-Naphtyl-β_1-sulfosäure aus α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure S. 42 u. *45.*
Nitrobenzol S. 40.
Nitropropylen S. 40.
Oxychinolin aus oxycinchoninsaurem Silber S. 46.
Ölsäure S. 64.
β-Phenyl-naphtalin aus Chrysochinon S. 45.
α-Pipecolin S. 40.
Skatolkarbonsäure S. 39.
Stearinsäure S. 64.
Terpentinöl S. 32.
Tetrachlorkohlenstoff S. 35.
Toluol S. 40.
Veratrumsäureester aus Calciumveratrumnat S. 45.
Xanthon aus Fluoransäure S. 45.

[1] *D. R.-P.* 37728. — [2] *B.* 21. 1818 und *B.* 26. 1437.

Dialyse.

Die Dialyse ist ein Verfahren, um aus einer Lösung, die nicht krystallisierende und krystallisierende Körper nebeneinander enthält, letztere zu entfernen. Sie beruht bekanntlich darauf, dafs letztere in gelöstem Zustande durch Membranen diffundieren, was erstere nicht thun.

Ursprünglich hat man als Membran tierische Blase benutzt. Dieses ist aber jetzt ganz aufgegeben und benutzt man nur noch Pergamentpapier. Da tierische Blase niemals ganz gleichmäfsig ist, gehen durch sie stets auch Spuren kolloidaler Substanzen durch, was bei Pergamentpapier nicht vorkommt.

Eine sehr fördernde Form der Dialyse ist die in Schläuchen (siehe weiterhin). Solche fertigen Schläuche sind käuflich zu haben. Sie sind zuerst in der Kriegszeit des Jahres 1870 für die „Erbswurstfabrikation" hergestellt worden.

Bringt man in solchen Schlauch, wie ihn und die Art seiner Befestigung Fig. 45 wiedergiebt, z. B. Kochsalzlösung und hängt ihn in einen Cylinder, so wird nichts von der Lösung nach aufsen dringen. Füllt man aber den Cylinder mit Wasser, so wird nunmehr Osmose eintreten, und der Austausch zwischen dem Kochsalz innerhalb des Schlauches und dem äufseren Wasser so lange andauern, bis die Kochsalzlösung innen und aufsen gleich stark ist. Hat man in den Schlauch zugleich etwas nicht diffundierendes, z. B. Hühnereiweifs, gegeben, so wird dieses in der Flüssigkeit innerhalb des Schlauches bleiben, so dafs es auf diesem Wege durch Erneuerung des äufseren Wassers schliefslich ganz vom Kochsalz befreit werden kann.

Da nun alle natürlich vorkommenden Eiweifslösungen auch zugleich gelöste Salze enthalten, ist dies ein sehr viel benutzter Weg, weil er der einzig brauchbare ist, um den Eiweifslösungen die mit ihnen in der Lösung gleichzeitig vorhandenen krystallisierbaren Salze zu entziehen.

Für die praktische Ausführung der Dialyse sind jetzt folgende Verfahren die gebräuchlichsten. Das erste und einfachste rührt von GRAHAM,[1] der sich zuerst ernstlich mit den Erscheinungen bei der Dialyse beschäftigt hat, her.

Der Dialysator besteht hier noch in weiter nichts, als einem flachen Gefäfs, dessen Boden mit Pergamentpapier überbunden ist, und man läfst ihn auf der Flüssigkeit, die fast stets Wasser sein wird, schwimmen. Nach gewisser Zeit, wenn im äufseren Gefäfs im Verhältnis zum inneren sich viel Flüssigkeit befindet, ist ein grofser Teil der krystallisierbaren Körper in diese übergegangen. Als Norm des Verfahrens kann folgendes hingestellt werden:

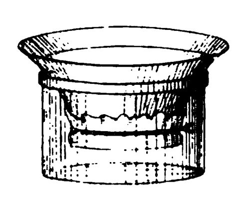


Fig. 43. Dialysator.

Man nimmt zur Beschleunigung der Diffusion die Membran recht grofs und bringt die spezifisch schwerere Flüssigkeit in den Dialysator, der so im Wasser hängt, dafs die Membran nicht nach innen hineingedrückt wird.

Zur quantitativen Entfernung der ursprünglich im Dialysator *A* vorhandenen Salze ist natürlich häufige Erneuerung des äufseren Wassers nötig.

---

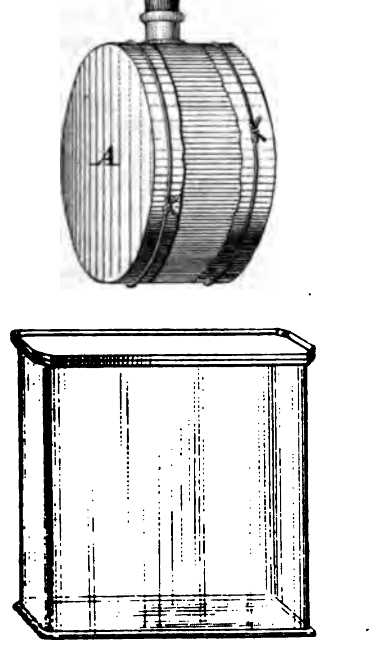
[1] *J. Ch.* **3.** 6. und 257.

Dadurch wird diese sich sonst durch ihre Einfachheit empfehlende Art der Dialyse unbequem und zeitraubend.

Höhere Temperatur, sowie öfteres nicht zu starkes Schütteln beschleunigt bei wässerigen Lösungen den Verlauf der Dialyse. Da sich das Verfahren um so mehr verlangsamt, je geringer der Gehalt an diffundierenden Substanzen wird, so ist es gut, den etwaigen wässerigen Inhalt von *A* nach einiger Zeit einzudampfen und neuerdings zu dialysieren.

Zur Beschleunigung des Verfahrens dienen auch doppelseitige Dialysatoren, bei denen als Gefäfs für das Wasser ein entsprechend grofses Präparatenglas dient, wie wir das auf Fig. 44 sehen.

Seitdem Schläuche aus Pergamentpapier zu Gebote stehen, ist man also meist zu diesen übergegangen, bei denen die ununterbrochene Zuführung des





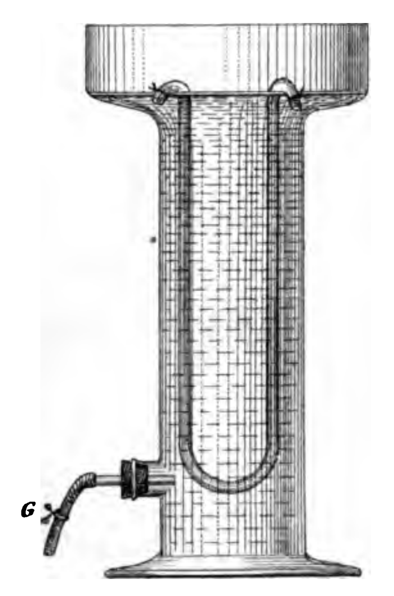


Fig. 44. Doppelseitiger Dialysator.

Fig. 45. Schlauchdialysator.

äufseren Wassers und damit eine Art von Auswaschen der löslichen Salze sich leicht erreichen läfst. Man benutzt für diesen Zweck einen möglichst hohen Cylinder, weil von diesem die Länge des verwendbaren Schlauches abhängt, der mit einem erweiterten Kopf versehen ist. In diesen Kopf legt man einen Glasstab, an dem die beiden Enden des Schlauches befestigt werden, nachdem er mit der zu dialysierenden Flüssigkeit gefüllt ist. Jetzt läfst man von der Wasserleitung her, nachdem der Cylinder mit Wasser gefüllt ist, ununterbrochen weiteres Wasser in ihn tropfen. Der Ablauf desselben erfolgt von unten, indem man den Quetschhahn am Gummischlauch *G* entsprechend einstellt. Diese Entleerung am unteren Teil des Cylinders hat den Vorteil, dafs die mit Salz beschwerte Flüssigkeit an der tiefsten Stelle abläuft.

Nimmt man dagegen die Dialysierung in einem gleichen Cylinder vor, der unten geschlossen ist, so mufs man mittels eines Glasrohrs das Wasser am Boden des Cylinders eintreten und oben überlaufen lassen. In diesem Falle müssen also die salzreichen schwereren Flüssigkeitsschichten nach oben gehoben werden. Immerhin läfst sich auch auf letzterem Wege ganz gut dialysieren, so dafs für die Methode der Besitz eines am Fufse tubulierten Cylinders nicht so unbedingt erforderlich ist.

Hat man genügend lange mit Wasserleitungswasser dialysiert, was man durch Prüfung des ablaufenden Wassers mittels eines geeigneten Reagenz feststellt, so verwendet man zum Schlufs einige Male destilliertes Wasser zum Füllen des Cylinders, und kann so leicht den Inhalt des Schlauchs auch chlor- und schwefelsäurefrei waschen.

Siegfried[1] ist durch das Bedürfnis nach einer schnell und zuverlässig arbeitenden Dialysiervorrichtung zur Konstruktion des nebenstehend abgebildeten Apparats veranlafst worden. Derselbe besitzt drei Glasgefäfse, von denen die beiden äufseren die Form eines gröfseren Handexsiccators, das mittelste die eines Ringes haben. Zwischen diesen mit angeschmolzenen und abgeschliffenen Krämpen versehenen Gefäfsen werden zwei Scheiben von Pergamentpapier, durch Gummiringe gedichtet, mittels federnder, an den Krämpen anliegenden, durch vier Schrauben zusammengeprefster Messingringe wasserdicht befestigt. Durch diese Pergamentpapierscheiben wird der Inhalt des Glasringes, welcher zur Aufnahme der zu dialysierenden Flüssigkeit dient, abgegrenzt.

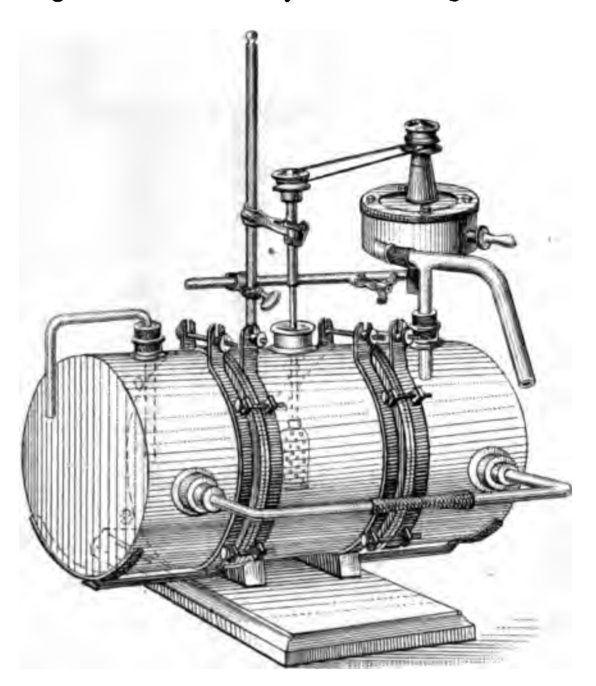


Fig. 46. Dialysator nach Siegfried.

Die beiden äufseren Gefäfse tragen je einen seitlichen und einen oberen Tubulus. Die seitlichen Tuben kommunizieren durch rechtwinklig gebogene, mittels eines kurzen Stückes Gummischlauch verbundene Glasröhren. Das mittlere Gefäfs besitzt oben einen geräumigen Tubus, durch den ein Rührer eingeführt ist. Dieser Rührer wird durch eine Wasserturbine, die sich an demselben Gestell, auf dem der Apparat montiert ist, befindet, bewegt. Mit

[1] *B.* 31. 1825.

ilfe eines auf den oberen Tubus des in der Figur rechts gelegenen Gefses aufgesetzten T-Rohres wird das aus der Turbine ausfliefsende Wasser den Apparat geleitet während der Überflufs durch das nach unten gegene Ende des T-Rohres nach aufsen tritt. Das durch das rechte Gefäfs ıfliefsende Wasser drängt das Wasser aus diesem Gefäfs durch die Verndungsröhren in das links seitliche Gefäfs, aus dem es durch den oberen ıbus mittels einer kurz abgeschnittenen Glasröhre nach aufsen fliefst.

Bei diesem Apparate werden Undichtigkeiten, wie sie beim Knicken von rgamentschläuchen vorkommen, vermieden. Die zu dialysierende Flüssigkeit st sich während der Dialyse beobachten und wird durch den Rührer unsgesetzt gemischt, so dafs die Diffusion innerhalb der Flüssigkeit eliminiert rd. Der Vorteil des auch sonst sehr empfohlenen Mischens kommt um so hr zur Geltung, je durchlässiger die verwendete Membran ist.

Der Apparat ist von HUGERSHOFF, Leipzig, zu beziehen. Will man in m zum Schlufs destilliertes Wasser verwenden, so wird man natürlich das samte aus der Turbine fliefsende Wasser nach aufsen ableiten.

Als Beispiel der praktischen Anwendung des Verfahrens möge eine r Gewinnung von Pseudopepton[1] von NEUMEISTER ausgeführte Dialyse tgeteilt werden. Hühnereiweifs wurde von ihm schwach mit Essigsäure gesäuert und durch Aufkochen koaguliert; das Filtrat ward darauf mit nmonsulfat gesättigt, und der durch dieses bewirkte Niederschlag abriert und mit gesättigter Ammonsulfatlösung gehörig ausgewaschen. In ltem Wasser löste sich sodann die auf diese Art erhaltene Fällung, das eudopepton, fast vollkommen, und durch mehrtägige Dialyse wurde das n von der Fällung her anhaftende Sulfat völlig entfernt, ohne dafs wesentbe Mengen der Substanz, deren Darstellung beabsichtigt war, diffundierten. e salzfrei gewordene Lösung wurde darauf auf dem Wasserbade konzentriert d lieferte allmählich eine glasige Ausscheidung. Aus der Mutterlauge von ser liefs sich durch Alkohol noch eine Gallerte abscheiden, die die gleichen genschaften wie die erste Ausscheidung gegenüber den gebräuchlichen agentien zeigte. Nach seinem Verhalten zu diesen erhielt das so darstellte Präparat dann den Namen Pseudopepton.

Es gelingt auch, das Wasser in kolloidalen Lösungen durch organische üssigkeiten zu ersetzen, und GRAHAM gewann so Lösungen von Kieselsäure Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. SCHNEIDER[2] hat jetzt sogar lloidales Silber in alkoholischer Lösung darzustellen gelehrt.

)urchleiten von Dämpfen durch glühende Röhren.

Mit Destillationen verbindet man manchmal ein Durchleiten der Dämpfe d Gase durch glühende Röhren, bevor sie in den Kühler treten.

Handelt es sich darum, die Dämpfe einmal eine glühende Röhre passieren lassen, so erhitzt man ein eisernes Rohr, oder in Ermangelung eines solchen

[1] *Z. B.* 27. 372. — [2] *B.* 25. 1166.

und in Rücksicht auf etwaige chemische Einwirkungen ein Glasrohr im Verbrennungsofen und läſst durch dieses die Dämpfe hindurchgehen.

Krämer und Spilker[1] haben ein zweischenkliges Rohr von hier abgebildeter Form (Fig. 47) empfohlen, dessen unterer Schenkel in einem Verbrennungsofen erhitzt wird, während der obere wohl als Vorwärmer dient. Bei dunkler Rotglut z. B. läſst es Cumarondampf unzersetzt durch, spaltet dagegen aus gleichzeitig durchgeleitetem Cumaron- und Naphtalindampf Wasser ab und liefert Chrysen,

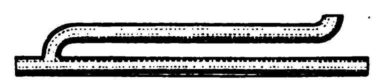


Fig. 47. Glührohr.

$$\underbrace{C_6H_4 - C_2H_4}_{O} + C_{10}H_8 = \underbrace{C_6H_4 - C_2H_4}_{C_{10}H_6} + H_2O.$$

In vielen Fällen ist es nach Lüddens[2] vorteilhaft, mit den Dämpfen zugleich Kohlensäure durch das glühende Rohr zu leiten, um ihr zu langes Verweilen in ihm zu vermeiden. Als er in dieser Art mit Benzoldampf verfuhr, erhielt er Diphenyl, ohne daſs sich viel Kohle abschied.

$$2C_6H_6 = C_6H_5.H_5C_6 + H_2.$$

Handelt es sich aber darum, die Dämpfe wiederholt durch glühende Röhren gehen zu lassen, weil ein einmaliges Passieren nicht genügt, so bedient man sich etwa einer Vorrichtung von der Art, wie sie La Coste und Sorger[3]

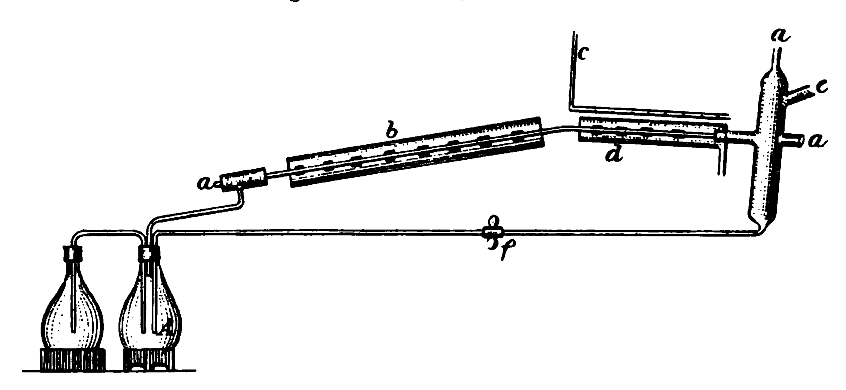


Fig. 48. Vorrichtung für andauerndes Glühen von Gasen und Dämpfen.

empfohlen haben. Ihr Apparat ermöglicht z. B. Benzoldämpfe wochenlang ohne Unterbrechung einer lebhaften Glühhitze auszusetzen. Das Benzol wird in einem geräumigen Siedekolben *A* (Fig. 48) erhitzt. Der Kolben ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen eine Durchbohrung ein schräg abgeschnittenes Bleirohr eingesetzt wird, welches über der Flüssigkeit im Halse des Kolbens endigt. Das obere Ende dieses Rohres wird T-förmig in ein kurzes, ziemlich weites, beiderseits offenes Bleirohr eingelötet, welches, während der Apparat in Gang ist, an einem Ende durch einen mit Gummiring versehenen Glasstopfen verschlossen wird. In das andere Ende ist ein etwa $1\frac{1}{2}$ m langes, 2 cm weites Eisenrohr eingelötet,

[1] *B.* 23. 84. — [2] *B.* 8. 870. — [3] *Ann.* 230. 5.

welches in einem schräg nach aufwärts gestellten Verbrennungsofen zur Glühen erhitzt werden kann. Dieses Rohr ist in der Nähe der Stelle, wo e den Ofen verläſst, schwach nach unten gebogen und in das Ansatzrohr eine bleiernen Vorlage eingelötet. Um das Abschmelzen des Bleistutzens zu ve: hindern, wird der zwischen Ofen und Vorlage liegende Teil der Röhre durc Überrieselung mit Wasser gut gekühlt. Die Vorlage besteht aus eine kurzen, beiderseits verschlossenen, etwa 30 cm langen Bleicylinder von 6 c Durchmesser, welcher auſser dem genannten, über der Mitte angebrachte Bleistutzen noch einen gleich weiten Ansatz auf der gegenüberliegenden Seit besitzt, in den ein schräg aufwärts gerichteter Kühler eingesetzt wird, welche die entweichenden Gase passieren müssen. Ein drittes engeres, ungefäh 70 cm langes Bleirohr ist in den Boden der Vorlage eingelötet. An diese letztere ist mittels einer Kuppelung ein gleich weites Bleirohr angeschraub das dicht über dem Boden des Siedekolbens endigt und die kondensierte Dämpfe nach diesem zurückführt. Der Siedekolben steht auſserdem noch m einem zweiten leeren Sicherheitskolben durch ein doppelt rechtwinklig ge bogenes Glasrohr in Verbindung, welches in beiden Gefäſsen bis auf de Boden reicht. Vom oberen Ende des Kühlers führt ein langes, abwärt gerichtetes Glasrohr zu einem zweiten Sicherheitskolben, der auſserdem noc mit einer zur Hälfte mit Wasser gefüllten Waschflache verbunden ist, durc welche die Gase austreten müssen.

Stets ist selbstverständlich der Grad der Erhitzung von groſsem Einfluſ und hängt von ihm oft der Erfolg des Versuchs ab. So fand GRÄBE,[1] daſs Benzylidenanilin, $C_6H_5—CH=N—C_6H_5$, wenn man es durch auf dunkl Rotglut erhitzte Glasröhren leitet, kein Phenanthridin giebt, doch erhielten

```
      H                      H
      C                      C
   HC   CH                HC   CH
   |    |                 |    |
   HC   C                 HC   C
      C    C—H               C    CH
      H    :                 |    ||     + H₂.
      H    :       =         C    N
      C    N              HC   C
   HC   C                 |    |
   |    |                 HC   CH
   HC   CH                   C
      C                      H
      H
```

PICTET und ANKERSMIT[2] erhielten diesen Körper, als sie das Benzy lidenanilin durch ein auf helle Rotglut erhitztes, mit Bimssteinstückchen ge fülltes eisernes Rohr leiteten.

---

[1] *B.* 17. 1370. — [2] *B.* 22. 3340.

Einschlufsröhren.

Füllen und Schliefsen der Einschufsröhren.
Vermeidung übermäfsigen sowie Erhöhung des Drucks.
Bestimmung des Drucks.
Versuchsanstellung mit kleinen Proben.
Wiederöffnen der Röhren.
Auffangen entweichender Gase.
Entleeren der Röhren.
Erhitzen der Röhren.
Entwickelung von Gasen in ihnen.
Umgehung ihres Gebrauchs.
Methoden zum Vermeiden des Platzens der Röhren.
Laboratoriumsautoklaven.

Will man Körper bei einer höheren Temperatur aufeinander wirken lassen, als die Flüchtigkeit des einen von ihnen zuläfst, so mufs man sie mit seltenen Ausnahmen (s. im Abschnitt Bromieren) in geschlossenen Apparaten aufeinander wirken lassen. Öfters genügt schon eine geringe Temperatur- und Druckerhöhung, und in solchem Falle kommt man mit den Druckverschlüssen von Selters- oder Bierflaschen aus. Hinsichtlich ihres Erwärmens verfährt man so, dafs man sie in Stroh oder in ein Tuch gewickelt in kaltes Wasser bringt und dieses dann allmählich zum Kochen erhitzt. Auf höhere Temperatur als die des siedenden Wassers, die man durch Kochsalz- oder gar Chlorcalciumzusatz (s. im Abschnitt „Bäder") ja leicht erreichen kann, wird man kaum gehen, da dann die Verschlüsse nicht dicht bleiben werden.

KEHRMANN und MESSINGER[1] teilen z. B. mit, dafs sich Oxynaphtochinonimid und Amidodiphenylamin bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam kondensieren, dafs dagegen die Synthese des Rosindulins aus diesen Ausgangsmaterialien ziemlich glatt schon bei geringer Temperatur- und Druckerhöhung vor sich geht. Sie erhitzten deshalb 5 g Oxynaphtochinonimid mit der

O + H_2N / HN OH HN — C_6H_5 = HN N N — C_6H_5 + $2H_2O$

äquimolekularen Menge Amidodiphenylamin, 5 ccm Eisessig und 300 ccm Alkohol in Druckflaschen 48 Stunden in siedendem Wasser, und erreichten durch diese geringe Druckerhöhung die Synthese des Rosindulins.

Doch wird in den Laboratorien in den weitaus meisten Fällen in zugeschmolzenen Glasröhren gearbeitet.

Solche sogenannten Einschlufsröhren halten, wenn sie richtig behandelt werden, einen bedeutenden Druck aus, ohne zu springen. Kaliglas ist für ihre Herstellung dem Natronglas vorzuziehen, aber nicht unbedingt nötig. Auch ersteres ist namentlich gegen die Einwirkung von Wasser bei hoher

[1] *B.* 24. 587.

:atur durchaus nicht unempfindlich. So teilt HOPPE-SEYLER[1] z. B. ıſs, nachdem er ein 30 cm langes Einschlufsrohr aus bestem Kaliglas ıden mit Wasser auf 180 bis 200° erhitzt hatte, die innere Oberfläche ihre durch einen weifslichen Überzug getrübt erschien, und dafs das : geringe, aber ganz wohl bestimmbare Mengen von Alkalien aufge- n hatte.

ſan wird daher, wenn man sehr starkes Alkali, z. B. Natronkalk im zu erhitzen hat, besser thun, dieses samt seiner Zumischung in ein ızglas zu bringen, und letzteres als solches Einschmelzröhre zu geben.

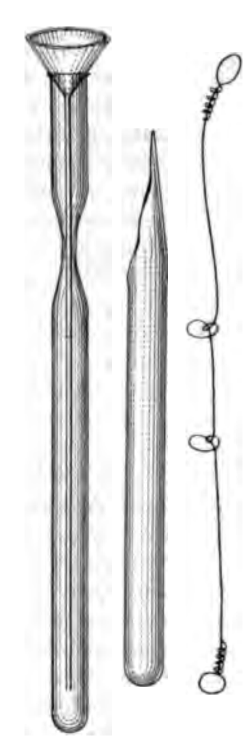


Fig. 49. Einschlufsrohr.

Iandelt es sich um feste Körper, so füllt liese in das bereits auf einer Seite ge- ene Rohr und schmilzt es zu. Um die rige Durchdringung fester Körper im Rohre Flüssigkeiten zu erleichtern,[2] mischt man t wasserfreiem Kochsalz und ähnlichem. 'lüssigkeiten einzufüllen, so zieht man die er Beschickung zuzuschmelzende Seite etwas ıd füllt das Rohr, indem man dieselben einen Trichter mit langem dünnem Halse en läfst. Es hängt ganz von dem beim n zu erwartenden Druck ab, wie weit die ı gefüllt werden.

eim Herausziehen des Trichters vermeidet ırgfältig, die Wand des Rohrs an der zu- ıelzenden Stelle zu verunreinigen, weil las Zuschmelzen oft ganz unmöglich wird. führt man so aus, dafs man die verengte im Gebläse zu einer kapillaren Spitze aus- ohne dafs das Glas an der Stelle gar zu ındig wird.

eim Erhitzen der Rohre wird sich in ihnen ır grofser Druck entwickeln, und viele von werden platzen. Stets sei man mit ihnen ırsichtig, da auch nach dem Erkalten sehr Druck in ihnen vorhanden sein kann, der ›ei ihrem Öffnen gefährlich wird. Auf alle derartigen Punkte und die welche man zum persönlichen Schutz sowie zur Abhilfe oder wenigstens ·ung der verschiedenen sonstigen Übelstände ersonnen hat, wollen wir ıher eingehen.

Vermeidung übermässigen sowie Erhöhung des Drucks.

bermäfsigen Gasdruck vermeidet man so, dafs man nicht auf einmal ıserzeugende Substanz in das Rohr giebt. Veranlafst Brom z. B. eine kelung von Bromwasserstoffgas, so giebt man etwa nur $^1/_3$ der im

---

Z. 13. 73, s. auch *B.* 25. 2494. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 48. 455.

ganzen nötigen Menge hinein, öffnet nach vollendeter Reaktion das Rohr, giebt nun das zweite Drittel zu, schmilzt wieder zu u. s. f. Wird die starke Gasentwickelung durch Erhitzen auf sehr hohe Temperatur veranlafst, so erhitzt man zuerst beispielshalber nur auf 200°, läfst nach dem Erkalten den Druck heraus und erhitzt nun erst das wieder geschlossene Rohr auf die erforderliche noch höhere Temperatur. Dieses wird z. B. manchmal bei quantitativen Schwefelbestimmungen nach der Methode von Carius nötig.

Sollte man, was im ganzen recht selten ist, in die umgekehrte Lage kommen, dafs man, weil der Druck im Einschlufsrohr zu gering bleibt, in demselben während des Erhitzens einen höheren zu haben wünscht, ohne mit der Temperatur besonders hoch gehen zu können, so bringt man in dasselbe mit den zur Reaktion zu bringenden Körpern zugleich eine indifferente niedrig siedende Flüssigkeit, wie Äther, Aceton, Chloroform. Diese erzeugt dann bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur schon den nötigen Druck. Um in der Beziehung einen Anhalt zu geben, seien einige Zahlen für Wasser, Äther und Chloroform mitgeteilt.

Druck in Atmosphären	Wasser	Äther	Chloroform
2	bei 121°	bei 56°	bei 83°
4	„ 144	„ 80	„ 109
6	„ 159	„ 96	„ 127
8	„ 171	„ 109	„ 141
10	„ 180	„ 119	„ 152

Bestimmung des Drucks.

Will man den Druck in Einschlufsröhren bestimmen, so kann man sich des von Reychler[1] angegebenen Verfahrens bedienen. Ein dünnes Glasröhrchen von etwa 40 cm Länge wird an einem Ende auf einer Länge von 4 bis 5 cm auf der innern Wand versilbert, sodann in der Mitte umgebogen und bis zu einer gewissen Höhe mit Quecksilber gefüllt. Nach dem Zuschmelzen des Röhrchens am versilberten Ende wird das Quecksilber in dem offenen Schenkel mit einer schützenden Schicht eines Kohlenwasserstoffs bedeckt. Nachdem man die Länge L der Luftsäule AB gemessen, die Temperatur t und den Luftdruck P abgelesen hat, wird der Apparat in die schon mit den zu verarbeitenden Substanzen beschickte Röhre geschoben, worauf deren Zuschmelzen erfolgt. Durch den im Rohr entwickelten Druck steigt in dem geschlossenen Schenkel des Druckmessers das Quecksilber und löst das Silber von der Wand bis zu einer Höhe C. Nach der Operation wird der Druckmesser herausgenommen und das Stück $AC = L'$ gemessen, welches dem Maximaldruck entspricht. Bei der Temperatur t' des Heizbades steigerte sich der Druck in der Röhre bis zu P'-Millimeter Quecksilber. Die Dampfspannung des Quecksilbers wird h'-Millimeter.

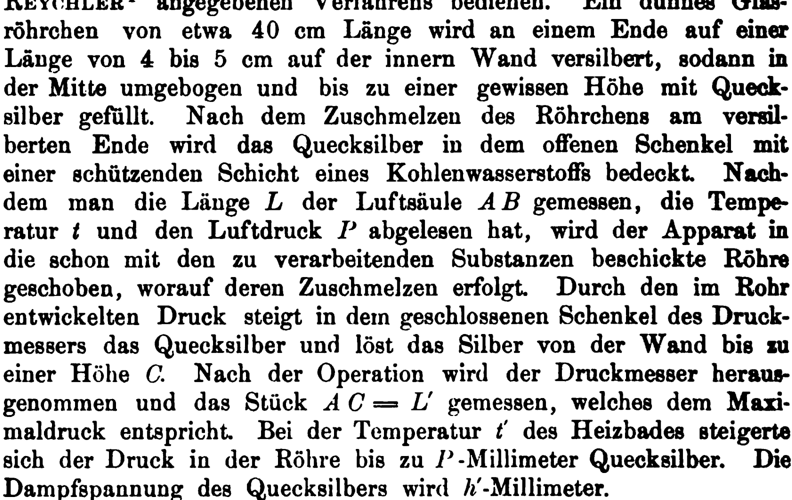


Fig. 50. Manometer.

Man berechnet den Druck nach der Formel

$$P' = \frac{L \cdot P \cdot (1 + \alpha t')}{L' (1 + \alpha t)} + h' \text{ mm Quecksilber.}$$

[1] *B.* 20. 2461.

Diese Methode der Druckbestimmung gilt allerdings nur angenähert, da die Länge L' nicht immer sehr deutlich zu erkennen ist. Die Versilberung ist sehr sorgfältig herzustellen, und der Apparat soll wenigstens in schräger, besser noch in vertikaler Stellung aufgestellt werden.

Des Vergleichs halber in Autoklaven angestellte Versuche ergaben die Bestätigung des so bestimmten Drucks durch das Manometer des Apparats.

Versuchsanstellung im kleinen.

Sehr zu empfehlen ist die DRECHSEL'sche Methode zur Anstellung von Versuchen im Einschlufsrohr im kleinen.[1]

Versuche im zugeschmolzenen Rohr von den gebräuchlichen Dimensionen erfordern viel Material, welches häufig genug durch Explosionen verloren geht. Man kann aber Vorversuche mit wenigen Milligrammen anstellen, indem man als Einschmelzrohr eine gewöhnliche Glasröhre von etwa 3—4 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke benutzt. Die Röhre wird an einem Ende zugeschmolzen, nach dem Erkalten beschickt und nunmehr zu einer sehr langen dünnwandigen Kapillare ausgezogen. Die eigentliche Rohrlänge soll nach dem Ausziehen nicht mehr als 5—6 cm betragen; der Kapillare giebt man dagegen eine Länge von 10—15 cm. Zum Erhitzen setzt man das fertige Rohr in ein weites und langes Probierröhrchen mittels eines der Länge nach in der Mitte durchschnittenen schlecht schliefsenden Korkstopfens fest ein, so dafs das untere Ende etwa 1—1,5 cm vom Boden des Probierröhrchens entfernt bleibt. In letzteres giebt man eine je nach der Temperatur zu wählende Flüssigkeit in solcher Menge, dafs das Versuchsröhrchen etwa zur Hälfte hineinragt, und erhitzt dieselbe zum Kochen, wobei man die Flamme so reguliert, dafs das ganze Versuchsröhrchen nebst einem Stück der Kapillare von den Dämpfen umspült wird, ohne dafs jedoch letztere den Kork berühren könnten. Das Ganze stellt man zweckmäfsig unter einen Abzug und läfst dessen Fenster herunter. Da die gläsernen Gasleitungsröhren erfahrungsmäfsig einen hohen Druck aushalten, hat man Explosionen wenig zu fürchten; sollten sie aber selbst z. B. während des Erhitzens im Schwefeldampf eintreten, so sind die Folgen ganz unbedeutende. Hat man sich durch solche Versuche im kleinen erst über den Verlauf der Reaktion orientiert, so ist es natürlich hernach viel leichter, für Versuche in gröfserem Mafsstabe die erforderlichen Vorkehrungen zu treffen.

Wiederöffnen der Röhren.

Das Öffnen der Rohre, nachdem sich die Reaktion in ihnen vollzogen, ist eine Operation, welche stets mit Vorsicht zu geschehen hat. Stets hat man bei demselben völliges Erkalten abzuwarten. Können sich im Rohre leichtflüchtige Körper wie Chlormethyl gebildet haben, so ist es gut, es vor dem Öffnen mit Eis zu kühlen. Sind die in demselben etwa vorhandenen

[1] *J. pr. Ch.* 227. 422.

Gase nicht weiter zu berücksichtigen, aufser in Bezug auf die persönliche Sicherheit des Öffnenden, dann öffnet man das Einschlufsrohr so, dafs man es mit Ausnahme der Spitze in ein Tuch schlägt, mit dem Tuch in einem Retortenhalter befestigt, hierauf eine Flamme unter die Spitze stellt und einige Schritte zurücktritt. Sobald das Glas in der Flamme erweicht, öffnen die Gase das Rohr und strömen, wenn der Druck nicht übermäfsig war, aus, ohne etwas vom Inhalt des Rohres mitzureifsen.

Falls aber die Gefahr vorliegt, dafs infolge starken Innendrucks beim Öffnen des Rohrs ein Teil seines Inhalts herausgeschleudert werden könnte, befestigt man der Spitze gegenüber in entsprechender Weise einen Kolben mit weitem Hals. In ihm fängt sich alsdann das Hinausgeschleuderte auf.

Nach Städel[1] geschieht speziell bei viel Bromwasserstoff enthaltenden Röhren, welche ja sehr häufig vorkommen, das Öffnen im Vorzug vor allen anderen Methoden so, dafs man die Spitze derselben unter Wasser anfeilt. Nach dem Anfeilen entleeren sich die Röhren durch eine äufserst kleine Öffnung ohne jeglichen Verlust, wobei ihm, trotz häufiger Wiederholung, nie ein Unfall begegnete. Erst nach dem Ausströmen der Gase bricht man die Spitze teilweise ab, um den Inhalt des Rohrs entleeren zu können. Das Aufsetzen einer Gesichtsmaske wird sich in diesem Falle aber wohl doch stets empfehlen.

Das Öffnen von Röhren in warmem Zustande habe ich nur einmal erwähnt gefunden. Einhorn[2] berichtet, dafs, nachdem er 10 g Nitrozimmtsäure mit 100 g Eisessig, der bei 0^0 mit Bromwasserstoffgas gesättigt war, unter häufigem Umschütteln im Wasserbade bis zur eingetretenen Lösung der Säure erwärmt hatte, er das warme Rohr sofort öffnete, damit die überschüssige Bromwasserstoffsäure nicht nachteilig auf das entstandene Additionsprodukt einwirken konnte.

Nef[3] hat bei seinen so bedeutungsvollen Arbeiten über Blausäure viel mit dieser in Einschlufsröhren zu arbeiten gehabt, mufste sich daher gegen ihre totbringende Wirkung in jeder Weise, also auch beim zufälligen Explodieren eines Rohres während des Erhitzens im Ofen schützen. Seine kurzgefafsten Mitteilungen über den Gegenstand seien hier deshalb angegeben, da sie einen Fingerzeig abgeben, wie man selbst mit so gefährlichen Substanzen ungefährdet arbeiten kann.

Mittels Gummiband und Schellack läfst sich aus mit klarem Glase versehenen Gletscherbrillen ein vollkommen luftdichter Schutz für die Augen herstellen. Weiter hat Nef einen von Stoelting (128—130. S. Clinton Street Chicago III) beziehbaren, bequemen, mit Ventilen und langen Röhren versehenen Ventilationsapparat konstruieren lassen. Derselbe ist um den Kopf und mittels eines Gürtels um den Leib befestigt, so dafs man sehr gut damit arbeiten und sich bewegen kann. Mit diesem Apparate versehen, kann man also ohne Gefahr in ein Zimmer gehen, wo plötzlich Einschmelzröhren, die Blausäure enthalten, explodieren können. Der Apparat ist weiter sehr zu empfehlen beim Arbeiten mit Brom, Phosgen, Chlorcyan und anderen Stoffen, die die Lungen angreifen. Nef und sein Assistent blieben so auch von den sehr unerfreulichen chronischen physiologischen Wirkungen der Blausäure verschont.

[1] *Ann.* 195. 190. — [2] *B.* 16. 2208. — [3] *Ann.* 287. 358.

Auffangen entweichender Gase.

ɪntweichen beim Öffnen eines Einschlufsrohrs Gase, die man unter-
ɪ will, so fängt man sie in einem Gasometer von passender Gröfse auf
eitet sie dann durch Absorptionsapparate, die mit ammoniakalischer
lösung, verdünnter Salzsäure, Ferrosulfatlösung, Brom unter Wasser,
uge, Barytwasser oder basischer Bleiacetatlösung beschickt sind. In der
niakalischen Silberlösung erzeugen Acetylen, Allylen etc. Niederschläge,
ıch dem Trocknen, welches im Vakuum erfolgen mufs, sehr explosiv
Salzsäure bindet Ammoniak und flüchtige Basen. Das Brom löst
nittels verdünnter kalter Kalilauge. Hinterbleibt hierbei ein Öl, so ist
ein Additionsprodukt von Brom und ungesättigten Verbindungen.
uge und Barytwasser, an dessen Stelle auch mit Ammoniak versetzte
ariumlösung treten kann, binden Säuren. Doch möge dazu bemerkt
ı, dafs nach DUPRÉ und HAKE[1] eine zweiprozentige basische Bleiacetat-
; noch eine Trübung durch Kohlensäure anzeigt, wo Barytwasser schon
t, weshalb wir auch dieses Reagenz hier angeführt haben. Ferrosulfat-
; absorbiert Stickoxyd. Das unabsorbiert Austretende kann sicher nur
quantitative Analyse bestimmt werden, läfst sich aber im allgemeinen
er Zersetzungsgleichung entnehmen und durch qualitative Reaktionen
llen.

ɪARIUS[2] empfiehlt für Röhren mit starkem Druck, wenn die Gase auf-
;en werden sollen, folgendes:

ɪn ein Mefsrohr, welches mit Wasser gefüllt ist, wird ein Gummischlauch
er die Mitte hinauf eingeführt. Das untere Ende des Schlauchs wird
af ein gebogenes kurzes und weites Glasrohr aufgesetzt, dessen zweiter,
ben gerichteter Schenkel einen kurzen Gummischlauch
in welchen die Spitze des Versuchsrohrs unter der
lüssigkeit fest eingeschoben wird, so dafs das kapil-
ɪnde des Rohrs bis in die gebogene Glasröhre hinein-
Aus der nun vorsichtig abgebrochenen Spitze des
strömt dann sehr heftig ein Teil der Gase aus, wäh-
zugleich fast alle Flüssigkeit mit ausgetrieben wird.
ALKOWSKI[3] hat genaue Angaben gemacht, in welcher
Ammoniak, welches für analytische Zwecke (z. B.
toffbestimmung nach BUNSEN) quantitativ aus Ein-
röhren herausgebracht werden mufs, aufgefangen
ɪ kann.

Entleeren der Röhren.

ıt der Inhalt eines Rohrs nach dem Wiedererkalten
aber in irgend einem Lösungsmittel nicht gar zu
löslich, so bekommt man ihn am besten, nämlich
jeden Schaden für das Rohr, so heraus, dafs man
mit dem Lösungsmittel anfüllt, umkehrt und in einem
Becherglas mit der Öffnung unter dem Lösungsmittel aufstellt. Durch die

Fig. 51. Entleeren eines Einschlufsrohrs.

J. Ch. 35. 159. — [2] *Ann.* 169. 319. — [3] *Z.* 4. 464.

Einwirkung des Lösungsmittels auf den Körper bildet sich eine Flüssigkeit, welche durch ihre Schwere hinuntersinkt, während immer wieder weniger gesättigtes Lösungsmittel an ihn herantritt und ihn in kurzem selbstthätig gänzlich löst.

Erhitzen der Röhren.

Das Erhitzen der Einschluſsröhren erfolgt in eisernen Röhren, die im Explosionsofen liegen. Damit man sie nach beendeter Reaktion leicht und ohne Gefahr des nachträglichen Zerspringens aus ihren Schutzröhren wieder herausziehen kann, legt man um jedes von ihnen einen dünnen Messingdraht in der in Figur 49 angegebenen Art.

An den Explosionsofen sind nach Babo[1] folgende Anforderungen zu stellen:

1. Er muſs ermöglichen, mehrere Röhren in den üblichen Dimensionen auf Temperaturen zu erhitzen, welche sich dem Siedepunkte des Quecksilbers nähern, und hierbei müssen die einzelnen Röhren möglichst gleichmäſsig erhitzt werden.

2. Die angewendeten Temperaturen müssen gemessen werden können, nnd soll der Apparat so eingerichtet sein, daſs ein gewisses Maximum nicht überschritten wird.

3. Findet Explosion einer Röhre statt, so dürfen die anderen möglichst wenig in Mitleidenschaft gezogen werden; ebensowenig darf hierbei eine Gefahr für den Experimentator entstehen.

4. Soll der Gasverbrauch ein möglichst geringer sein, und die Temperatur durch die überall vorkommenden Schwankungen im Gasdruck keine wesentliche Änderung erleiden. Daher ist zu empfehlen, Gasdruckregulatoren einzuschalten.

Als Gasdruckregulator hat sich der von Giroud angegebene infolge seiner einfachen Konstruktion und seiner Unzerbrechlichkeit, da er ganz aus Metall hergestellt ist, sehr bewährt. Er besteht aus einer Messingkapsel A, auf welche ein Deckel B aufgeschroben ist. In dieser Kapsel befindet sich eine leichte Metallglocke, die oben seitlich eine kleine Öffnung und central einen konischen Stift trägt, der in die vom Deckel aus das Gas abführende Leitung C hineinragt. Für den Gebrauch werden nach Abschrauben des Deckels 10 ccm Glycerin in die Messingkapsel A gegossen, die nun die untere Seite der Metallglocke abschlieſsen, unter welche das Gas gelangt. Durch die kleine seitliche Öffnung in ihr strömt letzteres weiter. Sobald aber mehr Gas ankommt, hebt es die Metallglocke stärker. Infolgedessen schlieſst dann der auf ihr sitzende konische Stift die Weiterleitung in stärkerem Maſse, und so erfolgt die Regulierung.

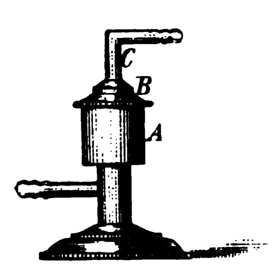


Fig. 52. Gasdruckregulator.

Explosionsöfen müssen unter Abzügen aufgestellt werden, damit die bei

[1] *B.* 13. 1219.

der Explosion eines Einschlufsrohrs auftretenden Dämpfe keine Unzuträglichkeiten veranlassen.

Infolge des grofsen Vorteils, welchen mechanische Bewegung bei vielen chemischen Operationen bietet, hat EMIL FISCHER,[1] da sich auch bei in Einschlufsröhren auszuführenden Reaktionen die Notwendigkeit der andauernden Durchmischung herausstellte, einen Explosionsofen konstruiert, in welchem sich diese ermöglichen läfst. Der Apparat, welcher von KÄHLER & MARTINI-Berlin geliefert wird, besteht aus einem rechteckigen Kasten aus starkem Eisenblech, aufsen mit Asbest umkleidet, oben mit einem abhebbaren Deckel *a* und an beiden Stirnseiten mit starken eisernen Thüren *b* versehen. An beiden Längsseiten lagern die Heizröhren, an deren inneren Seiten sich eine eiserne Doppelwand erhebt, welche die Heizkammer bildet. Die erhitzte Luft steigt

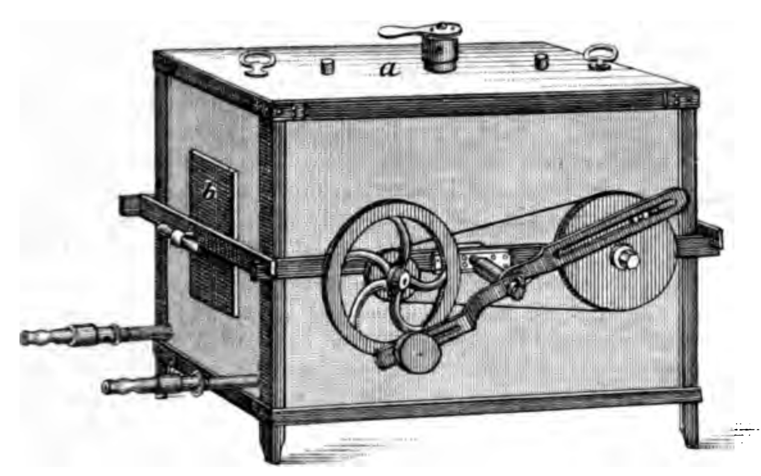


Fig. 53. Explosionsofen mit Schütteleinrichtung.

in die äufsere Kammer auf und wird durch die innere zurückgeführt in den Röhrenraum. In diesem Raum, welcher nach Öffnen der Thüre *b* leicht zu übersehen ist, liegt die Anordnung zur Aufnahme der Umhüllungsröhren. Dieselben sind aus starkem Kupfer gefertigt, mit Schraubendeckel und verstellbarem Sicherheitsring zur Befestigung des inneren Glasrohrs versehen. Die Pendelbewegung, welche einen Neigungswinkel von ca. 40° bedingt, wird durch den entsprechend konstruierten Mechanismus bewirkt. In dem Deckel *a* sind drei Tuben angebracht, von denen der mittlere verstellbar ist und zur Regulierung des heifsen Luftstroms dient.

Zum Antrieb bedarf man einer kleinen Heifsluftmaschine, oder eines ähnlichen Motors (s. S. 5), so dafs nur gröfsere Laboratorien in der Lage sind, einen solchen Apparat benutzen zu können.

Die Entwickelung von Chlorgas und Ammoniakgas im Einschlufsrohr.

Eine Aufgabe, vor die man sich öfter gestellt sieht, ist die der Entwickelung von Chlorgas und Ammoniakgas in Einschlufsröhren.

[1] *B.* 30. 1485.

Für die Entwickelung von Chlor verfährt man folgenderweise: Man übergiefst die Substanz in dem Einschlufsrohr mit Salzsäure und bringt darüber einen Bausch aus Glaswolle. Auf diesen kommen Kaliumbichromat, Kaliumchlorat oder Braunstein.[1] Nach dem Zuschmelzen des Rohrs und Einlegen desselben in den Explosionsofen beginnt also dann die Chlorentwickelung. Nimmt man eine abgewogene Menge von Kaliumbichromat, so kann man das Chlor leicht in molekularer Menge zur Einwirkung bringen. Weniger gut nimmt man Kaliumchlorat aus dem im Abschnitt „Chlorieren" angegebenen Grunde.

Weit gröfseres Interesse bietet seit etwa 20 Jahren die Entwickelung des Ammoniaks in Einschlufsröhren. Bis um das Jahr 1880 hat man nämlich angenommen, dafs es sich selbst unter Druck mit Hydroxylgruppen weder der aliphatischen noch der aromatischen Reihe umsetzt. Weder liefert Methylalkohol $CH_3.OH$ mit ihm Methylamin $CH_3.NH_2$, noch Phenol $C_6H_5.OH$ mit ihm Anilin $C_6H_5.NH_2$. Um jene Zeit fand man dann, dafs sich das Verhältnis aber ändert, sobald Phenol seinerseits substituiert oder in der hydroxylierten Substanz ein mehrfacher Benzolkern vorhanden ist. Dann reagiert Ammoniak leicht mit der Hydroxylgruppe, und so ist die Darstellung des β-Naphtylamins $C_{10}H_7.NH_2$ aus β-Naphtol $C_{10}H_7.OH$ die, dafs man dieses mit Ammoniak auf etwa 160° erhitzt (s. die Ausführung des Verfahrens weiterhin).

$$C_{10}H_7\text{–}OH + NH_3 = C_{10}H_7\text{–}NH_2 + H_2O$$

Um **Ammoniak** ins Rohr eintragen zu können, läfst man es vorher von Chlorzink, Bromzink oder Chlorcalcium absorbieren. Das zur Darstellung dieser Verbindungen nötige gasförmige Ammoniak entwickelt man, wie überhaupt alles gasförmige Ammoniak im Laboratorium nach NEUMANN[2] am besten so, dafs man Ammoniakflüssigkeit auf festes Kaliumhydroxyd tropfen läfst. 200 g von ihr entwickeln 10 Stunden lang einen ganz kräftigen Strom desselben. Diese Art der Gaserzeugung ist nicht kostspielig, weil die nach Enwickelung des Gases restierende Lauge durch Erwärmen von dem in ihr gelösten Ammoniakgas befreit und dann als wässerige Kalilauge benutzt werden kann. Es sei noch besonders darauf aufmerksam gemacht, dafs man namentlich anfangs die Ammoniakflüssigkeit sehr langsam zufliefsen lassen mufs.

Leitet man trockenes Ammoniakgas über wasserfreies Chlorcalcium, selbst im kompakten Zustande, so nimmt ersteres, wie BENZ[3] mitteilt, unter starker Wärmeentwickelung von letzterem reichlich auf und zerfällt in ein weifses Pulver. Bei Anwendung von gepulvertem Chlocalcium war die Absorption nach 12 Stunden nur noch gering, und das Präparat enthielt 47 % Ammoniak.

Chlorzinkammoniak[4] erhält man nach MERZ und MÜLLER, indem man durch in einer Retorte geschmolzenes Chlorzink ganz trockenes Ammoniakgas leitet, welches unter Temperaturerhöhung rasch absorbiert wird. Nach eingetretener Sättigung läfst man im Gasstrom erkalten. So dargestellt,

[1] *Ann.* 255. 370. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 37. 343. — [3] *B.* 16. 8. — [4] *B.* 19. 2902.

bildet es eine durchsichtige, feste, an der Luft nicht zerfließliche Masse von der Zusammensetzung $ZnCl_2(NH_3)_2$. Ein Zusatz von Salmiak ist vorteilhaft, weil er der Bildung von Zinkoxychlorid bei etwaiger teilweiser Zersetzung des normalen Chlorids entgegenwirken muß. Bromzinkammoniak wird in derselben Art dargestellt, nur ist es hygroskopisch. Seine Zusammensetzung ist ganz entsprechend $ZnBr_2(NH_3)_2$.

Über die Höhe der Temperatur und die Zeitdauer des Erhitzens, welche bei Herstellung dieser Präparate anzuwenden sind, unterrichten uns folgende Mitteilungen:

Ein Gemisch von 1 Teil Xylenol $C_6H_3{<}\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\\OH\end{smallmatrix}$, 3 Teilen Bromzinkammoniak und 1 Teil Bromammonium liefert, durch 40 Stunden auf 340° erhitzt, Xylidin[1] $C_6H_3{<}\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\\NH_2\end{smallmatrix}$, in einer Ausbeute von etwa 25%, und SEYEWITZ[2] konnte durch dreistündiges Erhitzen von Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ mit 4 Tln. Chlorcalciumammoniak im Einschlußrohr auf 300° 60% desselben in Metaphenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ überführen, wovon jedoch die gleich zu erwähnenden Ergebnisse des technischen Verfahrens etwas abweichen. Als BENZ[3] β-Naphtol mit der doppelten bis vierfachen Gewichtsmenge an Chlorcalciumammoniak 2 Stunden auf 200° erhitzte, entstanden 25—26% vom Gewicht des ersteren an Naphtylamin, nach 8 Stunden 45%, nach 32 Stunden 70%. Erhitzte er auf 240—250°, so belief sich die Ausbeute nach 8 Stunden auf 55%. Ihren Höhepunkt mit 80% vom Gewicht des angewandten Naphtols erreichte dieselbe, als er 1 Teil Naphtol mit 4 Teilen Chlorcalciumammoniak zuerst 2 Stunden auf 230—250° und dann 6 Stunden auf 270 bis 280° erhitzte.

Wie sich ein derartiges Verfahren technisch ausgestaltet, ersehen wir aus folgendem. Dort werden 10 kg β-Naphtol,[4] 4 kg Ätznatron und 4 kg Chlorammonium 60—70 Stunden auf 160—170° erhitzt. Dann ist etwa die Hälfte des β-Naphtols umgewandelt, worauf man die Operation unterbricht. Das unangegriffene Naphtol mit seinen sauren Eigenschaften bringt man jetzt mit Natronlauge in Lösung, während man dem Rückstand das Naphtylamin als Base durch Salzsäure entzieht. Ersetzt man in diesem Verfahren das Ammoniak durch substituierte Ammoniake, z. B. durch Phenylamin also durch Anilin $NH_2.C_6H_5$, so erhält man, wenn man in diesem Falle 6 kg β-Naphtol mit 5 kg salzsaurem Anilin 7—9 Stunden auf 170—190° erhitzt, nach welcher Zeit keine weitere Wasser- und Salzsäureabspaltung mehr eintritt, β-Phenylnaphtylamin

$$C_{10}H_7OH + NH_2.C_6H_5 = C_{10}H_7NH.C_6H_5 + H_2O.$$

Während Phenol, also Monooxybenzol mit Ammoniak, nicht zum Reagieren zu bringen ist, reagieren Resorcin also Dioxybenzol, und ebenso Phloroglucin[5]

[1] *B.* 20. 1039. — [2] *Cr.* 109. 816. — [3] *B.* 16. 10. — [4] *D. R.-P.* 14612.
[5] *M. Ch.* 14. 419.

also Trioxybenzol mit ihm, aber sie reagieren nicht immer mit allen Hydroxylgruppen. Verfährt man technisch so, daſs man 10 kg Resorcin[1] mit 6 kg Salmiak und 20 kg wässerigem Ammoniak von 10% 12 Stunden auf 200° erhitzt, so erhält man m-Amidophenol $C_6H_4<^{OH}_{NH_2}$. Um es aus der Flüssigkeit zu isolieren, säuert man an, schüttelt hierauf unverändertes Resorcin mit Äther aus, stumpft die Säure mit Soda ab und dampft stark ein, bis das m-Amidophenol sich beim Erkalten ausscheidet. Substituierte Ammoniake führen auch hier zu substituierten m-Amidophenolen.

Auch auf Nitrogruppen kann Ammoniak im Einschluſsrohr und unter entsprechenden Bedingungen sehr merkwürdig einwirken. Wahrscheinlich müssen aber mehrere Nitrogruppen oder sonstige Substituenten am gleichen Ring sitzen, die dann die eine von diesen Gruppen beweglicher machen. Wir kommen hier zum ersten Male auf diesen Punkt von allergröſster Wichtigkeit, der im zweiten Teile des Buches sich noch oft genug geltend machen wird, nämlich auf den Einfluſs mehrerer Gruppen an einem Ringe in Bezug auf ihre gegenseitige gesteigerte Umsetzungsfähigkeit.

LAUBENHEIMER[2] hat beobachtet, daſs sich die Umsetzung einer mit Ammoniak gesättigten Lösung von Dinitrochlorbenzol nach viertägigem Stehen in folgender Weise vollzieht:

$$C_6H_3Cl<^{NO_2}_{NO_2} + 2NH_3 = C_6H_3Cl<^{NH_2}_{NO_2} + NH_4NO_2.$$

Dem ist hinzuzufügen, daſs schon vorher KLEMM[3] konstatierte, daſs, wenn man Dinitrochlorbenzol mit starkem Ammoniak im Einschluſsrohr auf 120° erhitzt, nicht eine Nitrogruppe, sondern das Chloratom durch den Amidrest ersetzt wird

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + 2NH_3 = C_6H_3(NO_2)_2NH_2 + NH_4Cl.$$

Unter entsprechenden Bedingungen können derartige Reaktionen auch quantitativ verlaufen. So fand LOBRY de BRUYN,[4] daſs, wenn man o-Dinitrobenzol mit methylalkoholischem Ammoniak 8 Stunden im Einschluſsrohr auf 100° erhitzt, man quantitativ o-Nitranilin erhält.

$$C_6H_4<^{NO_2}_{NO_2} + 2NH_3 = C_6H_4<^{NO_2}_{NH_2} + NH_4NO_2.$$

Er giebt im Jahre 1893 noch an, daſs dieses die beste Darstellungsweise des o-Nitranilins sei, die natürlich durch die Notwendigkeit des Einschluſsrohrs eine recht unbequeme ist. Wir werden sogleich sehen, wie kurze Zeit danach die Technik die Aufgabe der Darstellung des o-Nitranilins in weit bequemerer Weise löste, indem sie sich zu nutze machte, daſs man bei ringförmigen Körpern eine Sulfogruppe durch einfaches Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure wieder abspalten kann, also hierzu keine Einschluſsröhren braucht, während wir das Ausführliche über die Nitrierung des Anilins im Abschnitt „Nitrieren" finden.

[1] *D. R.-P.* 49060. — [2] *B.* 9. 1826. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 1. 170. — [4] *B.* 26. 267.

Das Mitgeteilte genügt wohl, um zu zeigen, in welcher Weise man etwa mit Ammoniak im Einschlufsrohr arbeitet. Man hat natürlich stets zu überlegen, ob man trockenes Gas oder wässerige, methylalkoholische, äthylalkoholische etc. Lösungen verwendet. (Siehe in der Beziehung den Abschnitt Lösungsmittel.)

Umgehen des Gebrauchs der Einschlufsröhren.

Das Bestreben, das Arbeiten mit Einschlufsröhren zu vermeiden, wird wegen der grofsen Unbequemlichkeiten, mit denen es verbunden ist, stets vorherrschen. Daher ist es gewifs erfreulich, wenn es hinsichtlich mancher Gruppenreaktionen zum Ziele führt. So wurde lange angenommen, dafs die erwähnte Abspaltung der Sulfogruppe mittels Salz- oder Schwefelsäure bei jenen aromatischen Sulfosäuren, die sich überhaupt für diese Reaktion eignen, nur vermittelst Erhitzen mit Salzsäure im Einschlufsrohr möglich sei. Die älteste Beobachtung, die darauf hinwies, dafs das Einschlufsrohr hierzu nicht nötig ist, wurde viele Jahre nicht verstanden. Denn SCHMITT und GLUTZ[1] haben schon 1869 die Abspaltung einer Sulfogruppe durch Salzsäure beim Kochen im offenen Gefäfs bekannt gegeben. Sie fanden nämlich, dafs, wenn man in eine Lösung von nitrophenolsulfosaurem Natrium Chlorgas einleitet, man Nitrochlorphenol erhält.

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\OH\\SO_3H\end{cases} \text{ liefert } C_6H_3\begin{cases}NO_2\\OH\\Cl\end{cases}.$$

Hier hatte also die sich durch den Prozefs des Chloreinleitens bildende Salzsäure zur Abspaltung der Sulfosäure genügt. Erst etwa 15 Jahre später häuften sich ähnliche Beobachtungen, die diese Reaktion der Abspaltung der Sulfogruppe mit Salzsäure im offenen Gefäfse zu einer im Laboratorium und in der Technik nunmehr so oft angewandten Methode gemacht haben.

So fand TURNER,[2] dafs, wenn man eine Lösung von Orthonitranilinsulfosäure mit dem dreifachen Gewichte einer Schwefelsäure von 67—68 $^0/_0$ nach eingetretener Lösung noch eine halbe Stunde lang kocht, hernach aus dieser infolge Abspaltung der Sulfogruppe Orthonitroanilin in befriedigender Ausbeute erhalten wird. Das weitere über die endgültige Lösung der Aufgabe, Orthonitranilin in bequemer Weise herzustellen finden wir also im Abschnitt „Nitrieren".

Methoden zum Vermeiden des Platzens von Einschlufsröhren.

Da sich Explosionen von Einschlufsröhren nicht vermeiden lassen, begnügt man sich noch heute für gewöhnlich damit, dafür zu sorgen, dafs sie gefahrlos verlaufen. Andererseits ist man aber auch bestrebt, diese Explosionen durch passend konstruierte Apparate möglichst auszuschliefsen.

Schon HITTORF[3] bettete das Einschufsrohr, in das er Phosphor mit Blei zusammen gegeben hatte — aus welch letzterem der erstere nach dem Erkalten in Krystallen erhalten wurde —, in gebrannter Magnesia in eine eiserne an

[1] *B.* 2. 52. — [2] *B.* 25. 968. — [3] *Poggend. Ann.* 126. 193.

beiden Enden durch Verschraubungen verschliefsbare Röhre, und erhitzte diese im direkten Feuer, und BUNSEN empfahl für seine Methode der Stickstoffbestimmung, cirka 0,3 g Substanz mit 5 g Kupferoxyd in ein trockenes, mit Wasserstoff gefülltes Einschlufsrohr zu füllen, dieses in eine mit Gipsbrei gefüllte Form zu legen, und letztere nach dem Trocknen eine Stunde lang auf dunkle Rotglut zu erhitzen.

WÖHLER[1] benutzte die sich ihm bietende Gelegenheit, Röhren auf 150° in einem mit etwa 5 Atmosphären Überdruck arbeitenden Dampfkessel zu erhitzen. Da seine Röhren mit wässerigen Lösungen beschickt waren, war keine Explosion möglich, weil hierbei die Gefäfse aus- und inwendig fast dem ganz gleichen Drucke ausgesetzt waren.

Die neueren Methoden zerfallen in zwei Klassen Einmal versucht man unter Beibehaltung von gläsernen Einschlufsröhren deren Platzen zu einem fast unmöglichen zu machen. Zweitens bedient man sich an Stelle der Glasröhren metallener Apparate.

Auf letzterem Wege vermittelst der „Autoklaven“ hat ja die Technik die Aufgabe gelöst, unter sehr grofsem Druck ohne eigentliche Explosionsgefahr arbeiten zu können. Der Grund, aus dem das Übertragen dieser Methode auf die Laboratoriumspraxis sich noch immer nicht hat einbürgern wollen, erscheint mir hauptsächlich folgender zu sein. Solche Antoklaven müssen natürlich stets aufs beste verschraubt werden, um überhaupt dicht zu halten, was Fabrikarbeiter in jahrelanger Übung tadellos zu besorgen wissen. Auch haben sie den nötigen Blick dafür, wann ein Autoklav durch die Benutzung so gelitten hat, dafs er durch einen neuen ersetzt werden mufs u. s. w. Dem jungen Chemiker, wie überhaupt denen, die nie in der Technik thätig waren, fehlen alle derartigen nur in jahrelanger Übung erreichbaren Erfahrungen. Die Einführung solcher Autoklaven in den wissenschaftlichen Laboratorien setzte daher erst besonders für diese geeignete Konstruktionen voraus, von denen wir die von PFUNGST, die sich seit bald 10 Jahren bewährt, ausführlich erörtern werden. Dazu kommt ferner noch, dafs in den Laboratorien oft Substanzen einzuschliefsen sind, die sich überhaupt nur in Glas verarbeiten lassen. Sollten diese unvorsichtigerweise in metallene Autoklaven gegeben werden, so werden diese trotz des besten Materials zerfressen. Weiter kommen in der Praxis die Autoklaven nur zur Anwendung, nachdem man von Laboratoriumsversuchen her weifs, dafs der zu erwartende Druck von ihnen ertragen werden kann. Im wissenschaftlichen Laboratorium können dagegen, wenn man bisher unbekannte Reaktionen in ihnen erforschen will, Drucke auftreten, denen auch der beste Autoklav nicht widerstehen kann, wofür wir zum Schlufs ein Beispiel kennen lernen.

Lassen wir nun zwei Autoren, von denen der eine die gläsernen Rohre beibehalten, der zweite einen Metallapparat für Laboratorien konstruiert hat, ausführlich zu Worte kommen, um so die Meinung auf diesem Gebiete besonders erfahrener Männer kennen zu lernen, was hoffentlich zu weiteren Verbesserungen auf ihm anregt.

---

[1] *Ann.* 103. 117 (1857).

JLLMANN[1] äufsert sich über Einschlufsröhren folgendermafsen. Um anzen unter Druck oberhalb ihrer Siedetemperatur zur Reaktion zu en, benutzt man zu Versuchen in kleinem Mafsstabe Glasrohre, welche rund zugeschmolzen, gefüllt und dann zu einer Spitze ausgezogen werden. legt dieselben in einen sogenannten Explosions-, Schiefs- oder Kanonen- welcher ein gleichmäfsiges Erhitzen der Röhre erlaubt und sorgt dafür, der Experimentator bei Explosionen der Röhren vor umhergeschleuderten plittern etc. geschützt ist. Wie damit schon angedeutet ist, explodieren derartige Röhren recht häufig, wobei oft teure Substanzen und Früchte nlanger Arbeit zu Grunde gehen. Man hat zuweilen schmiedeeiserne hliefsbare Röhren konstruiert, welche zum Erhitzen mit Säuren emailliert müssen. Dafs diese Röhren nur sehr wenig Aufnahme fanden, ist ein- tend, wenn man bedenkt, dafs solche Röhren sehr schwer sind, also ein res Operieren mit denselben, wie Auskochen, Ausgiefsen Unbequemlich- 1 verursacht. Auch dürfte die Emaille und dürften besonders die Ver- sse wohl kaum eine sichere Garantie gegen Unangreifbarkeit durch n etc. bieten. Sind die Röhren nicht vollkommen abgedichtet, so verändern lie Versuchsbedingungen oder wenigstens ist ein Verlust von zuweilen wert- n Material unausbleiblich, aufserdem geht den Metallröhren die wichtige ıschaft der Durchsichtigkeit ab. Sind also derartige schmiedeeiserne en für präparatives Arbeiten nur selten geeignet, so ist an ihre Anwend- it für quantitative Zwecke nicht zu denken. Man wird immer wieder Glasrohr zurückkommen, welches reinlich, leicht und ısichtig ist, sehr schwer angegriffen wird und zu- molzen unbedingt hermetisch schliefst. Dem gegen- steht also immer der Nachteil der leichten Zer- nerung durch inneren Druck.

Diesen Nachteil entweder vollständig zu überwinden wenigstens den Prozentsatz der Explosionen be- nd herabzumindern, geht ULLMANN nun von jenem ip aus, das sich schon WÖHLER gelegentlich einmal ıtze machte. Wird ein Glasrohr von aufsen einem ı stärkeren oder gerade so starkem Druck ausgesetzt 'on innen, so wird ein Zerspringen der Glaswand eintreten, ebenso wird, falls aufsen ein starker, auch kleinerer Druck wie innen herrscht, die wand nur die Differenz der Drucke auszuhalten 1. ULLMANN bringt daher das Glasrohr in eine NESMANN'sche Stahlröhre, welche bekanntlich enorme ke ertragen. In die Stahlröhre giebt er ein be- ıtes Quantum Äther, Benzin oder sonst einer nd gewählten Flüssigkeit (Wasser zersetzt bei hoher eratur Silikate, greift also Glas stark an und t sich daher nicht), alsdann die mit dem Reaktionsmaterial gefüllte und iblich zugeschmolzene Glasröhre, verschraubt das Stahlrohr mit Hilfe Schraubstock und Schraubenschlüssel und erhitzt wie gewöhnlich. Seine ıche mit verschiedenen Glassorten ergaben folgendes:

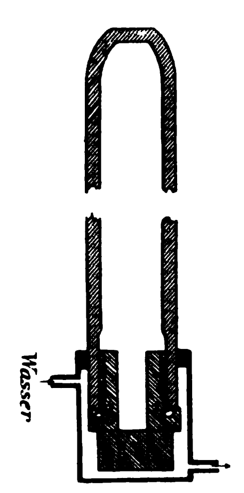


Fig. 54. ULLMANN-Rohr mit Kühler für den Verschlufs.

---

[1] *B.* 27. 379 und *D. R.-P.* 68 536.

Dünnwandiges Kühlrohr, $^1/_3$ mit Äther gefüllt		Dünnwandiges Kühlrohr, ca. zur Hälfte mit 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) gefüllt		Dickwandiges Kaliglas. Schwefelbestimmung. 0.5 g Thiokarbanilid, 6 ccm Salpetersäure. Spez. Gew. 1,52	
Explodiert bei 190—192° zu Pulver.	Aufsen ca. 70 ccm Äther auf 222° erhitzt, bleibt ganz.	Explodiert bei 187° zu Pulver.	Aufsen 75 ccm Äther und ca. 15 g Ätzkalk. Bei 220° noch ganz.	Explodiert zwischen 220° und 225°.	Aufsen 70 bis 80 ccm Äther und 15 g Kalk $1^1/_2$ Stunde auf 265—270° erhitzt, bleibt ganz.

Eine dünnwandige Glasröhre zur Hälfte mit Alkohol gefüllt, wurde eine Stunde lang auf 275—280° erhitzt. Aufsen befanden sich neben 60—70 ccm Benzin 30—40 ccm Wasser. Die Röhre explodierte nicht, sie war von aufsen durch die Wasserdämpfe korrodiert und mit einem dicken bröckligen Belag belegt, so dafs die Wandstärke nicht mehr so dick wie diejenige gewöhnlicher Probierröhrchen war.

MUENCKE-Berlin, der die Stahlrohre nebst allem Zubehör und den Explosionsofen liefert, empfiehlt folgender Art zu arbeiten:

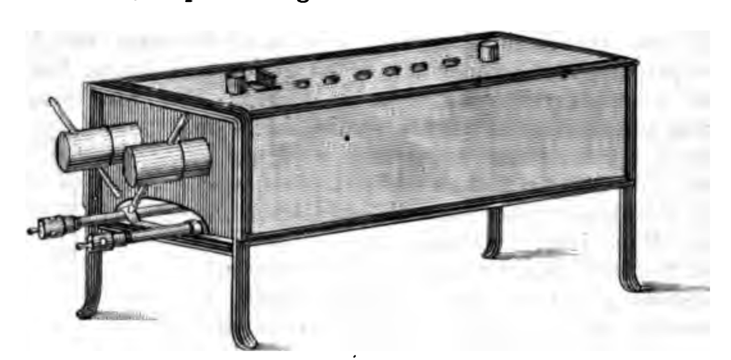


Fig. 55. Explosionsofen für ULLMANN-Röhren.

Man giebt in die (auf 600 Atmosphären geprüfte) Stahlröhre etwas (ca. 40—70 ccm) Äther, trockenes Benzin oder ähnliche Substanzen (also nicht Wasser), steckt dann die wie gewöhnlich vorbereitete Einschmelzröhre in das Rohr und schraubt kräftigst den Verschlufskopf mit Hilfe von Schraubstock und Schraubenschlüssel auf. Hierauf wird das Ganze im Ofen wie gewöhnlich erhitzt. Sollen die Röhren über 250—300° erhitzt werden, schraubt man den ebenfalls abgebildeten Kühler auf und kühlt dann die Dichtung mit Wasser. Hat man Säure in der Einschmelzröhre, so kann man zur Vorsicht noch etwas Kalk in die Stahlröhre geben. Die Erneuerung der Bleidichtung, die zum Abdichten des Verschlusses notwendig ist, erfolgt so, dafs in einem eisernen Küchenlöffel oder einem Porzellantiegelchen etwas Blei geschmolzen und so in die Rinne des umgekehrt gestellten Verschlufskopfes (s. Fig. 56) gegossen wird, dafs ein geschlossener Ring entsteht, welcher die

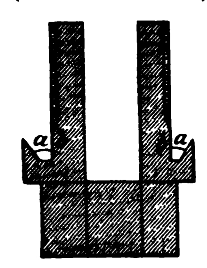


Fig. 56. Abdichten des Rohrs mit Blei.

nne ungefähr bis zur Hälfte anfüllt. Alsdann wird der Verschlufs (etwas schmiert) kräftig auf die Röhre geschraubt. Das Blei prefst sich über die iche *a* hinaus, ebenso an *b* entlang, bis in die ersten Schraubenwindungen r Röhre hinein. Eine solche Dichtung ist leicht zu erneuern. Man halte Röhren reinlich und rostfrei und reibe dieselben daher bei Nichtgebrauch besten mit etwas geeignetem Öl ein.

PFUNGST[1] ist es, der den Ersatz der gläsernen Einschmelzröhren auch Laboratorium durch Autoklaven erstrebt, und er äufsert sich über die sprüche, die man an einen Verschlufs für Einschlufsröhren, die zu Exrimentaluntersuchungen dienen sollen, stellen mufs, folgendermafsen:

Der Verschlufs mufs absolut dicht sein, damit sich das Gewicht des ihreninhalts während des Erhitzens nicht verändert. Er darf von der zu hitzenden Substanz, sei sie sauer oder alkalisch, nicht angegriffen werden. mufs dem inneren Druck selbst bei Entbindung grofser Gasvolumina derstehen. Er darf beim Erhitzen im Vakuum nicht den Eintritt atmohärischer Luft gestatten.

Überhaupt mufs der Verschlufs die Möglichkeit bieten, Substanzen quem im Vakuum zu erhitzen, oder in einem Medium, das aus beliebig zu ihlenden Gasen oder Gasgemischen steht. Nach beendeter Reaktion ifs er das quantitative Auffangen r eventuell gebildeten Gase leicht, fahrlos und sicher gestatten, und eses selbst bei sehr gesteigertem ruck. Der Verschlufs mufs von r Röhre vollständig und auf einche Weise zu entfernen sein, um e peinlichste Reinigung der inneren öhrenwand zu ermöglichen.

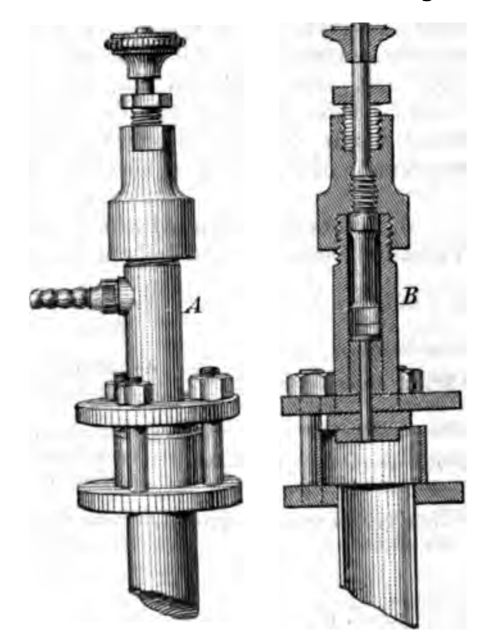


Fig. 57. Laboratoriumsautoklav nach PFUNGST.

Zu dem Zweck besteht der 'UNGST'sche Apparat aus 2 Teilen: er Metallröhre und dem Verschlufs, e wir in Aufsenansicht *A* und Durchhnitt *B* nebenbei abgebildet sehen, bei die Röhre nicht ihrer ganzen inge nach wiedergegeben ist. Den erschlufs hat er in einem weiteren tente[2] gegenüber dem zuerst anwendeten etwas abgeändert. Eine sführliche Beschreibung des aus luminiumbronce oder aus innen nailliertem bezw. verbleitem Eisen rgestellten Apparats erscheint hier nicht nötig, da der im Besitz des pparats Befindliche sehr bald die nötige Übung im Umgehen mit ihm erngt. An ihm befindet sich also auch die nötige Vorrichtung, um das Rohr r dem Beginn der Operation evakuieren zu können. Zum Erhitzen des

[1] *D. R.-P.* 53 228 (1890). — [2] *D. R.-P.* 56 816.

Apparates dient ein kupfernes Ölbad. Die Röhren sind in der Regel 350 mm lang und haben 40 mm innere Weite. Jeder Apparat wird kalt auf 200 Atmosphären Druck geprüft. Da nun bei der staatlichen Prüfung der Dampfkessel mit kaltem Druck auf das Doppelte dessen gegangen wird, was hernach dem Kessel an Dampfdruck zugemutet werden darf, sind hiernach diese Autoklaven für 100 Atmosphären Überdruck in der Hitze bestimmt. Lieferant ist nur der Erfinder PFUNGST-Frankfurt a. M.

Worauf wir nicht unterlassen wollen, hinzuweisen, ist, dafs auch der PFUNGST'sche Apparat dazu dienen kann, zugeschmolzene Glasröhren mit einem sehr starken Druck zu umgeben, und damit nach der Art der ULLMANN'schen Röhren ihre Explosion zu verhindern. So haben NÖLTING und FREYSS[1] Halogenbestimmungen nach CARIUS gemacht, indem sie die zugeschmolzene Glasröhre in die PFUNGST'sche Röhre einführten und mit 50 ccm Äther bedeckten, um bei 250° den gewünschten Druck zu erzielen.

In etwas anderer Weise als ULLMANN hat WALTER[2] die Aufgabe zu lösen versucht. Ähnlich wie ULLMANN bringt er das Glasrohr in eine Stahlröhre, erzeugt aber den äufseren Druck durch Einleiten von Kohlensäure, die er einer Kohlensäurebombe entnimmt. Sein Apparat scheint keine weitere Verbreitung gefunden zu haben. Bei seinen[3] Versuchen über Reduktionen mittels Phenylhydrazin erhitzte er 9 g Äthylnitrat mit 2 Mol. des Reduktionsmittels in einem auf 200 Atmosphären geprüften Autoklaven, aber schon bei 120° trat eine Explosion ein, die den Kopf des Autoklaven abrifs. Also Vorsicht beim Arbeiten mit den unter oftmals enormem Druck befindlichen Metallröhren, die womöglich schon von früheren Operationen her durch Säuren angefressen sind, bleibt in höchstem Mafse geboten.

Im vorangehenden Abschnitt finden wir besondere Angaben über das Verhalten bezw. die Darstellung von:

m-Amidophenol aus Resorcin S. 82.
Ammoniak S. 80.
Chlorcalciumammoniak S. 80.
Chlorzinkammoniak S. 80.
Dinitroamidobenzol aus Dinitrochlorbenzol S. 82.
β-Naphtylamin aus β-Naphtol S. 80.
Nitrochlorphenol aus Nitrophenolsulfosäure S. 83.
Nitroamidochlorbenzol aus Dinitrochlorbenzol S. 82.
o-Nitroanilin aus Dinitrobenzol und o-Nitroanilinsulfosäure S. 82.
Nitrobrompropionsäure aus Nitroximmtsäure S. 76.
m-Phenylendiamin aus Resorcin S. 81.
β-Phenylnaphtylamin aus Chrysochinon S. 81.
Rosindulin aus Oxynaphtochinonimid und Amidodiphenylamin S. 72.
Xylidin aus Xylenol S. 81.

[1] *Bull. de la soc. industr. de Mulhouse.* 1893. 88. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 53. 182.
[3] *J. pr. Ch.* 2. 53. 450.

Entfärben und Klären von Flüssigkeiten.

llgemeines über Entfärbungs- und Klärmittel.
erkohle.
hweflige Säure.
eiacetat.
nnchlorür.
ieselguhr.

Schon im vorigen Jahrhundert hatte LOWITZ die entfärbende Kraft der ohle erkannt. Sie ist das in den Laboratorien fast ausschliefslich gebrauchte ntfärbungsmittel.

Aufser ihr wird in geradezu verschwindenden Ausnahmefällen noch die eit schwächer wirkende schweflige Säure verwendet, deren Verwendung schon urch ihre Säurenatur eine weit beschränktere als die der indifferenten Kohle t, und entsprechend steht es mit dem Zinnchlorür.

Die weiteren entfärbenden und klärenden Mittel, die wir noch kennen rnen, fällen wie das Bleiacetat die zu entfernenden Stoffe (meist Farbstoffe) eradezu aus, oder wirken mechanisch durch eine Art von Flächenanziehung ie Kieselguhr. Auf Flächenanziehung kann doch schliefslich aber auch nur lie Wirkung der Kohle beruhen. So kann es denn kommen, dafs man diese ihre Eigenschaft geradezu zur Darstellung der von ihr angezogenen Substanz verwendet, wie wir ebenfalls sehen werden.

Entfärben durch Tierkohle.

Für Laboratoriumszwecke benutzt man am besten reine Blutkohle. SKRAUP[1] warnt besonders vor eisenhaltigen Präparaten, dem Verfasser die Warnung vor kupferhaltigen Präparaten hinzufügen mufs.

Viele ätherische Lösungen, wie sie z. B. durch Ausschütteln erhalten werden, entfärbt gute Tierkohle schon in der Kälte, wenn man sie unter zeitweiligem Schütteln etwa 24 Stunden mit ihnen stehen läfst. Am besten verbindet man diese Art des Entfärbens zugleich mit dem Entwässern der Flüssigkeit, indem man aufser der Tierkohle noch wasserfreies Natriumsulfat, Chlorcalcium oder ähnliches (s. im Abschnitt „Trocknen") in sie giebt.

Die Entfärbung in der Kälte ist aber nur Ausnahme. Im allgemeinen mufs man die zu entfärbenden Flüssigkeiten mit der Tierkohle kochen, und dieses Kochen mufs manchmal stundenlang[2] fortgesetzt werden.

Die Erfahrung lehrt auch immer wieder von neuem, dafs feingepulverte Kohle, namentlich Blutkohle, in geringer Menge mit durch die Filter geht.[3] Man soll deshalb niemals Substanzen zur Elementaranalyse benutzen, die aus Lösungen krystallisierten, die durch Kohle entfärbt waren wegen der doch sehr unerfreulichen Folge einer verdorbenen Elementaranalyse, sondern

---

[1] *M. Ch.* 1. 185. — [2] *Ann.* 240. 169.

[3] Es sei in dieser Beziehung z. B. an LIEBIG's Erfahrungen bei der Elementaranalyse des Allantoins, das von der Entfärbung her noch Spuren Tierkohle enthielt, und so ganz falsche Resultate gab, erinnert. Siehe in dessen Lebensbeschreibung *B.* 23. *R.* 819.

soll sie hernach noch einmal behufs Umkrystallisierens auflösen und filtrieren, bei welcher Gelegenheit die Reste der Kohle dann auf dem Filter zurückbleiben. Indem man nun die das erste Mal zum Entfärben benutzte, auf dem Filter gebliebene Kohle mit Alkohol z. B. auskocht und diesen zum hier empfohlenen zweiten Umkrystallisieren benutzt, gewinnt man zugleich den gröfsten Teil der Substanz wieder, die sonst an der ursprünglich zum Entfärben benutzten Kohle haften zu bleiben pflegt.

Anziehungskraft der Kohle für Substanzen aller Art.

Kohle hält Substanzen aller Art, somit nicht nur Farbstoffe, stark zurück, ja so stark, dafs man darauf also geradezu eine Darstellung mancher Stoffe basieren kann, wofür wir hier gleich Beispiele anführen wollen, da sich zur Besprechung dieser Eigenschaft der Kohle sonst im Buche keine Gelegenheit bietet. Nach Liebermann[1] wird z. B. harnsaures Kalium besonders stark von ihr zurückgehalten, ebenso geht es mit Salzen aromatischer Säuren, so dafs schmerzliche Substanzverluste dadurch herbeigeführt werden können. Sie zerlegt sogar alle fettsauren Salze derart, dafs freie Säuren im Filtrat nachweisbar sind; und nicht anders wirkt sie auf die Salze von Alkaloiden, z. B. auf essigsaures Morphium und citronensaures Koffein. Diese Dissoziationserscheinungen treten aber nur in wässerigen, nicht in absolut alkoholischen Lösungen auf.

Hopff hat wohl zuerst angegeben, dafs die Holzkohle, sowie auch besonders die Tierkohle, den Auskochungen mancher Pflanzenstoffe entweder schon in der Kälte oder doch sicher während des Siedens das bittere Prinzip entzieht. Nach Kromayer[2] eignet sich die Knochenkohle zur Entbitterung solcher Auszüge am besten, und zwar im feingekörnten Zustande, weil nur dann ein leichtes und rasches Auswaschen möglich ist, während die gepulverte Kohle nach dieser Richtung hin manche Übelstände zeigt. Zur Entfernung ihr etwa anhaftender ammoniakalischer Produkte ist sie vorher anhaltend mit Wasser auszukochen und dann frisch auszuglühen.

Aus 300 g Kalmuswurzel gewann Thoms[3] so 0,29 g Bitterstoff, und Geuther[4] verfuhr derart, dafs er den Auszug dieser Wurzel so lange mit Tierkohle kochte, bis der Geschmack erwies, dafs diese allen Bitterstoff der Lösung aufgenommen hatte. Alsdann trocknete er die Kohle und entzog ihr ihn wieder durch Auskochen mit Alkohol von 99%.

Schweflige Säure.

Aufser durch Tierkohle entfärbt man also auch durch schweflige Säure; Knorr[5] entfärbte z. B. so die methylalkoholische Lösung des Antipyrins.

Wenn sie in den Laboratorien bis jetzt auch eine höchst unbedeutende Rolle spielt, so liegt das in der Technik ganz anders. Hat sie doch seit etwa

---

[1] Sitzungsberichte d. Wiener Akad. 1877. 2. 331.
[2] Die Bitterstoffe Erlangen. 1861. 18. — [3] *Ar.* 1886. 486. — [4] *Ann.* 240. 94.
[5] *B.* 17. 549.

0 Jahren endgültig die Knochenkohle aus der Rohzuckerfabrikation ausge-
:haltet, indem sie an ihrer Statt das Entfärben der Säfte besorgt, und damit
iese Fabrikation von der so mühevollen und unerfreulichen „Wiederbelebung"
rer gebrauchten Knochenkohle befreit.

Entfärben durch Fällungsmittel.

Als Fällungsmittel für Farbstoffe findet hauptsächlich Bleiacetat in neu-
ler und basischer Form Verwendung. Nach FISCHER[1] ist das reine zwei-
h basisch essigsaure Blei viel wirksamer als das gewöhnliche basische Blei-
:tat, weil es so manches niederschlägt, was auf den Zusatz des letzteren
ht ausfällt. Solches zweifach basische Bleiacetat, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2PbO$,
ält man nach LÖWE,[2] wenn man 500 ccm einer bei mittlerer Temperatur
ättigten Lösung von Bleiacetat mit 100 ccm Ammoniak von 0,96 spez.
w. in einem Kolben mit gutem Verschlufs kalt vermischt. Nach mehreren
gen hat sich eine reichliche Krystallisation von ihm gebildet. Diese Kry-
lle werden auf dem Filter mit wenig destilliertem Wasser abgewaschen.
: lösen sich hernach schon in kaltem Wasser ohne Rückstand auf.

Die zu entfärbende Flüssigkeit kann eine wässerige oder alkoholische
sung sein, sie mag neutral oder alkalisch reagieren, das Verfahren ist
mer das, dafs man ihr so lange von der neutralen oder basischen Blei-
:tatlösung zusetzt, bis das Filtrat hell, wenn erreichbar, wasserhell erscheint.
s Filtrat wird alsdann durch Schwefelwasserstoff oder genaue Zugabe von
hwefelsäure wiederum entbleit. Manches Mal reifst erst der Schwefelblei-
ederschlag den Rest des Farbstoffs mit nieder.[3]

Will man basisches Bleiacetat in alkoholischer Lösung verwenden, so
tzt man ihm vorher das fünf- bis sechsfache Gewicht an alkoholischem
mmoniak zu, wodurch man eine klare alkoholische Bleilösung erhält.

Aber man beachte wohl, dafs das basische Bleiacetat aufser Farbstoffen
uch viele andere indifferente Verbindungen aus den Lösungen ausfällt, so
. B. alle Glukoside. Nach SCHMIEDEBERG[4] werden in der Regel Gummi
und Pflanzenschleim schon durch das neutrale essigsaure Blei, sicher durch
Bleiessig gefällt, während die löslichen Kohlehydrate in wässeriger Lösung
weder mit dem einen noch mit dem anderen einen Niederschlag geben; erst
nach Zusatz von Ammoniak fallen sie als Bleiverbindungen aus. Dieses zu
wissen ist von besonderem Interesse bei der Verarbeitung von Pflanzenextrakten,
z. B. zum Zwecke der Gewinnung von Alkaloïden aus ihnen, auf die wir
im Abschnitt „Darstellung von Alkaloïden" näher eingehen werden.

Von besonderem Interesse ist dieses auch in Rücksicht auf die Analyse
des Harns. Die Harne Kranker enthalten ja sehr oft Zucker, und so ist es
sehr wichtig, dafs BRÜCKE[5] darauf hingewiesen hat, dafs, obgleich also Blei-
essig allein in reinen Zuckerlösungen keinen Niederschlag erzeugt, dennoch
eine geringe partielle zuckerhaltige Fällung mit ihm aus künstlichen und
pathologischen Zuckerharnen erhalten wird.

---

[1] *B.* 27. 3195. — [2] *J. pr. Ch.* 1. 98. 397. — [3] *B.* 24. 4216. — [4] *Z.* 3. 114.
[5] *Ar.* 1880. 447.

Nun ist doch die quantitative Bestimmung des Zuckers in Harnen mittels der Rechtsdrehung, die sie im Polarisationsapparat bewirken, eine sehr oft vorkommende Aufgabe. Die Harne sind aber fast stets zu stark gefärbt, um das direkte Ablesen im Polarisationsapparat zu gestatten, und müssen deshalb vorher entfärbt werden. (Nicht zu vergessen ist, dafs, falls sie Eiweifs enthalten, auch dieses, weil es im Polarisationsapparat links dreht, also einen Teil der Drehung des Zuckers kompensieren würde, vorher entfernt werden mufs. Wie leicht das zu erreichen ist, siehe in der „Praxis der Harnanalyse"; vergleiche die Anmerkung auf Seite 13.)

In den Fällen, wo quantitativ gearbeitet werden soll, wie also beim Entfärben von zuckerhaltigem Harn oder von sonstigen Zuckersäften, mufs der Zusatz von Bleiessig natürlich im bestimmten Mafsverhältnis erfolgen, um die durch ihn veranlafste Verdünnung in Rechnung ziehen zu können. Zur Umgehung dieser Unbequemlichkeit zieht Verfasser es vor, alle Harne mit einer Spur bester Blutkohle zu entfärben, was sehr leicht gelingt und wozu dann keine Mefsgefäfse nötig sind.

Es wurde vorhin erwähnt, dafs manche Verbindungen nicht auf Bleiessig allein, sondern erst auf nachherigen Zusatz von Ammoniak ausfallen. Aber an Stelle des Ammoniaks können auch andere Basen Verwendung finden. So fällte Fischer[1] die Ribose als Bleiverbindung so aus ihrer Lösung, dafs er zu dieser einen Überschufs von basischem Bleisalz und alsdann eine zur Ausfällung dieses Bleis genügende Menge Barytwasser setzte. Durch Zerlegung des ausgewaschenen Niederschlags mit Schwefelsäure und Eindampfen des so erhaltenen Filtrats kam er dann zur fast aschefreien Ribose.

Wie man sieht, ist die Behandlung von Lösungen mit Bleiessig behufs Entfärbung noch weit mehr als die mit Tierkohle zugleich zur Darstellung von Körpern geeignet, und speziell manche Farbstoffe sind aus ihren Lösungen überhaupt nur auf diese Art durch Wiederabscheidung aus ihrer Bleiverbindung gewinnbar.

Während in den Laboratorien also fast nur Bleiacetat angewandt wird, wird in einem Patent[2] ganz besonders das Zinnchlorür empfohlen, und es mag dessen Anwendung wohl in manchen Fällen auch in diesen von Nutzen sein. Die dunklen theerigen Rohlaugen von Oxysäuren, wie Salicylsäure, Anissäure, Kresotinsäure, sowie von Phenol und seinen Homologen, bei denen Mittel wie Chlorzink (!) oder reduzierende Agentien, wie Eisenchlorür oder schweflige Säure, ohne jeden Erfolg sind, sollen nämlich diesem Patente zufolge durch das Zinnchlorür auf das vorzüglichste gereinigt werden. So sollte man zu den rohen Salicylsäurelaugen, wie sie das so berühmt gewordene, aber jetzt ganz überholte Kolbe'sche Verfahren lieferte, unter schwachem Erwärmen und Umrühren solange Zinnchlorürlösung geben, bis die sich vom Niederschlage trennende Flüssigkeit wasserklar geworden war, worauf Salzsäure aus dem Filtrate eine Salicylsäure ausfällte, die, nachdem sie bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen war, als rein bezeichnet werden konnte. Heute stellt man also die Salicylsäure[3] weit bequemer als nach dem Kolbe'schen Verfahren dar, so dafs bei ihrer jetzigen Gewinnung diese Reinigung keine Rolle mehr spielen kann.

---

[1] *B.* 24. 4220. — [2] *D. R.-P.* 65131 u. 67696. — [3] *D. R.-P.* 78708.

Etwa 20 Jahre früher haben auch schon ILLASIWETZ und HABERMANN[1] angegeben, dafs, wenn man Eiweifs durch Kochen mit Salzsäure in ein Gemisch von Amidosäuren u. s. w. überführt, man sehr dunkle Laugen erhält. Setzt man dem Gemisch dagegen von vornherein Zinnchlorür zu, so bleibt es weit heller, und die Reindarstellung der entstandenen Produkte ist eine leichtere. Sie haben in ihm damals also kein Entfärbungsmittel, sondern ein Mittel zur Verhinderung unerwünschter Farbstoffbildungen gesehen. Dazu mag es auch bei vielen anderen Spaltungen mit Salzsäure brauchbar sein.

Das Klären von Flüssigkeiten.

Im allgemeinen kann man Flüssigkeiten durch Filtration (siehe den nächsten Abschnitt) klar bekommen. Sind so feine Niederschläge in ihnen verteilt, dafs sie mit durchs Filter gehen, so sucht man diese in gröbere Niederschläge einzuhüllen, damit sie trotzdem von ihm zurückgehalten werden. Man setzt also z. B. zur Flüssigkeit etwas Bleiacetat oder Baryumchloridlösung und giebt dann ein wenig Natriumkarbonatlösung[2] zu, worauf das ausfallende Blei- oder Baryumkarbonat den feinen Niederschlag mit niederreifst.

Auf diesem Wege bringt man jedoch Salze in die Lösungen, die nicht gerade immer erwünscht sind. Durch eine passendere Auswahl der zuzusetzenden Stoffe, nämlich so, dafs diese sich auch zugleich gegenseitig wieder völlig ausfällen, kann man das aber vermeiden.

So hat SCHENK[3] zum Klären von gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten die Wirkung von Thonerde in Verbindung mit Baryumsulfat in statu nascendi besonders geeignet gefunden, und seine Art der Ausführung des Verfahrens ist folgende: Die heifsen, zu reinigenden gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten werden, je nach dem Gehalt der Lösung an Extrakt, mit einer Lösung von Thonerdesulfat versetzt. Nach gutem Durchmischen werden die entsprechenden Barythydratmengen zugegeben und wird unter fortwährendem Rühren auf ca. 20° abgekühlt. Z. B. erfordert eine Quebrachobrühe von 4° B. auf 1000 l Flüssigkeit 2 kg Thonerdesulfat und 0,944 kg Barythydrat. Die so erhaltenen trüben Flüssigkeiten klären sich nach ihm äufserst schnell, und lassen sich völlig klar filtrieren. Durch die doppelte Umsetzung haben sich also Baryumsulfat und Thonerde gebildet, welche beide auf dem Filter bleiben. Thonerde allein, und zwar als colloïdale Thonerde[4] war schon früher zum Klären empfohlen worden.

Kieselgur.

Haben wir in der Tierkohle ein Mittel, welches im Gegensatz zu Fällungsmitteln, ohne in chemischer Beziehung in Betracht zu kommen, Lösungen entfärbt, so besitzen wir im Kieselgur ein solches, welches, ohne in chemischer Beziehung in Betracht zu kommen, trübe Lösungen, die an sich kein klares Filtrat geben, klar filtrierbar macht. Anfang der sechziger Jahre hat sich schon KRAL[5] die Filtration von Zuckersäften über Kieselgur zu deren

[1] *Ann.* 169. 155. — [2] *Z.* 9. 493. — [3] *D. R.-P.* 71309. — [4] *D. R.-P.* 6713.
[5] *Ch. Z.* 17. 1487 u. 1551.

Reinigung patentieren lassen, doch ist dieses Klärverfahren dann wieder in Vergessenheit geraten.

Zu den Flüssigkeiten, bei denen kein in chemischen (nicht bakteriologisc Laboratorien übliches Filtrieren zu klaren Filtraten führt, gehören nun die fauligen, indem die Fäulnisbakterien, weil sie kleiner als die Poren Papierfilter sind, diese passieren und so das Filtrat trübe erscheinen la Schüttelt man jedoch solche Flüssigkeit mit Kieselgur tüchtig durch, wi JOLLES[1] empfiehlt, so wird man ein klares Filtrat erhalten. Dieses ist nan lich für physiologisch-chemische Arbeiten aller Art oft von grofsem W

Auf diese Weise ist es jetzt auch möglich, in den so häufig vorl menden, durch Bakterien getrübten Harnen, welche sich nach dieser Met durch gewöhnliches Filtrierpapier klar filtrieren lassen, Spuren Eiweifs d die beim Kochen eintretende, durch einen zugesetzten Tropfen Essigs nicht wieder verschwindende Trübung, oder nach einer der anderen übli Methoden zu erkennen, wofür früher keine Methode bekannt war (s. Anmerkung Seite 89).

Zum Klarfiltrieren der Urine benutzt Verfasser das rohe Kieselgur, es als Verpackungsmaterial sich in Kisten, in denen Chemikalien in Fla versandt werden, findet. Wir begegnen übrigens dem Kieselgur späte Buche wieder, worauf wir hier hinzuweisen nicht unterlassen wollen. werden sehen, dafs seine Oberflächenanziehungskraft nicht nur zum Festh von Bakterien, sondern auch zur Veranlassung einer innigeren Berüh von Stoffen, die aufeinander wirken sollen, dienen kann, und so Ausbe zu quantitativen macht, die ohne seine Gegenwart weit hinter diesem gebnis zurückbleiben. Siehe z. B. die Darstellung der Benzolsulfosäur Abschnitt „Sulfieren."

Schliefslich sei auch mitgeteilt, dafs in der Technik aufser Kies noch Lehm als Klärmittel benutzt wird, und zwar bei der Darstellung Milchzuckers. Diese erfolgt doch bekanntlich so, dafs man aus der ronnenen Milch das festgewordene entfernt, worauf die Molke anfänglich dem Wasserbade hernach auf freiem Feuer konzentriert wird, bis die phosphate ausfallen. Nunmehr wird wieder in Wasser gelöst, was zu von Eiweifsteilchen getrübten, nicht ohne weiteres klar filtrierenden Lauge f Das Klarfiltrieren erreicht man nun in diesem Grofsbetriebe an einzelnen C dadurch, dafs man vor der Filtration die Lösung mit etwas Lehm kr durchrührt, um dann erst aus dem vorsichtig wieder eingedampften Fi den Milchzucker auskrystallisieren zu lassen.

Wir finden im vorangehenden Abschnitt besondere Angaben über Verhalten von Lösungen, welche enthalten:

Antipyrin S. 90.
Eiweifs S. 92, 93, 94.
Gummi S. 91.
Harn S. 91.
Kaliumurat S. 90.
Koffeincitronat S. 90.
Kohlehydrate S. 91.
Milchzucker S. 94.
Morphiumacetat S. 90.
Pflanzenschleim S. 91.
Ribose S. 92.
Salicylsäure S. 92.

[1] *Z. A.* 29. 406. (1894).

Filtrieren und Abpressen von Niederschlägen.

Abhebern und Dekantieren.
Verschliefsen der Trichter.
Ersatz der glatten Trichter durch gerippte u. s. f.
Filtration bei Minderdruck.
Heifswasser und Heifsdampftrichter. Eistrichter.
Papier-, Glaswolle- und Asbestfilter.
Kolieren.
Auswaschen und Abpressen der Niederschläge.

Für das Filtrieren gelten im grofsen Ganzen die von anorganischen Arbeiten her bekannten Verfahren. Da bei diesen aber das präparative Arbeiten im Verhältnis zum analytischen sehr zurück tritt, hat man in den organisch-chemischen Laboratorien, wo doch das Gegenteil der Fall ist, die Verfahren für erstere Zwecke allmählich weiter ausgebildet.

Das Abhebern.

Man wird auch hier gröfsere Mengen klarer Flüssigkeiten, die über schlecht filtrierenden Niederschlägen stehen, abhebern, und die Niederschläge durch Dekantieren auszuwaschen versuchen, bevor man sie aufs Filter bringt. Nun haben gewöhnliche Heber, deren beide Enden nach unten sich öffnen, eine ziemlich stark saugende Kraft, welche, wenn man die Flüssigkeit wirklich möglichst vollständig vom Bodensatze abzuziehen sucht, stets zum Mitreifsen eines Teils des Niederschlags führt. Biegt man aber das kürzere Ende des Hebers nach oben um, wie die Abbildungen eines einfachen und eines vollkommeneren Exemplars zeigen, so fällt diese Unannehmlichkeit fort. Man kann sogar ihren umgebogenen Teil vorsichtig in den Niederschlag einsenken, so dafs die Öffnung A dann dicht über diesem liegt, und hat nun trotzdem kein Mitreifsen des Niederschlags zu befürchten, wie die Erfahrung lehrt.

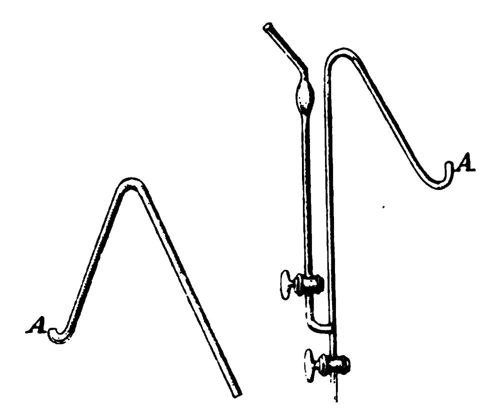


Fig. 58. Heber mit aufgebogenem Saugende.

Die Trichter.

Statt in gewöhnliche Trichter Papierfilter zu legen, kann man hier in vielen Fällen so verfahren, dafs man in sie eine Glaskugel legt, und auf diese 1 bis 2 cm hoch Seesand schüttet. Das Filtrieren pflegt sehr rasch vor sich zu gehen, und sollte sich das Filter verstopfen, so kann man die

oberste Fläche des Sandes selbst bei gefülltem Trichter mit einem Spatel vorsichtig wegkratzen, um es von neuem zu beschleunigen. Den gröfsten Teil der Substanz wird man frei von Sand aus dem Trichter bringen, den Rest trennt man von ihm durch Abschlemmen. Hat man es mit verhältnismäfsig grobkörnigem Material, z. B. Krystallen in ihrer Mutterlauge zu thun, so kann man auch den Sand fortlassen.

Faltenfilter haben aufser der Unbequemlichkeit ihrer Herstellung den Nachteil leicht zu reifsen. Man benutzt deshalb statt ihrer weit besser gerippte Trichter, in die man glatte Filter legt, wobei dann also die Form des Trichters dafür sorgt, dafs die Hälfte ihrer Oberfläche als Filtrierfläche zur Geltung kommt. Von den gläsernen gerippten Trichtern hat Verfasser die nebenbei abgebildete Form *A* am schnellsten arbeitend gefunden; aber auch die Porzellantrichter *B* bewähren sich gut. Letztere können, da sie viel Wärme in sich aufspeichern, also lange heifs bleiben, bei schnell filtrierenden Flüssigkeiten öfters den Heifswassertrichter (siehe weiterhin) ersparen. Sobald es sich um grofse Trichter handelt, tritt stets die Gefahr des Reifsens der Spitze des Papierfilters infolge übermäfsigen Drucks der hohen auf ihr lastenden Flüssigkeitssäule ein. Zur Vermeidung des Übelstandes legt man in die Öffnung eines grofsen Rippentrichters einen kleinen gewöhnlichen Trichter hinein, wodurch diese Gefahr beseitigt wird, indem dann die Spitze an ihm die nötige Unterstützung findet.

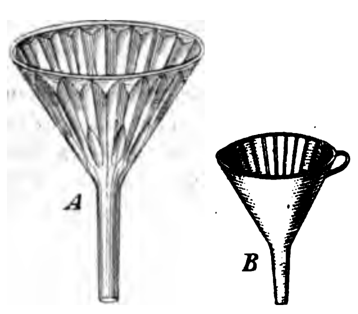


Fig. 59. Rippentrichter.

Filtration unter Minderdruck.

Das Filtrieren unter Verwendung von Minderdruck hat zur Beschleunigung des Vorgangs, sowie zur bequemeren Handhabung der Niederschläge, ebenfalls zu manchen Änderungen gegenüber dem Arbeiten mit anorganischen Niederschlägen für analytische Zwecke geführt. Doch konnte das Prinzip keine Änderungen mehr erleiden.

Da bei organischen Arbeiten oft die möglichst verlustlose Gewinnung auch geringer Filtratmengen von hohem Werte ist, liefern jetzt Bender & Hobein, München, Filtrierstutzen in Form und Gröfse der Reagenzgläser, welche auf einem Untersatz durch Federn festgehalten werden. Hierdurch ist das Hängenbleiben von viel Flüssigkeit im Gefäfs, im Gegensatz zu den gröfseren eigentlichen Filtrierstutzen vermieden.

Bei den älteren Filtrierstutzen mufs der Hals des Trichters durch einen Gummistopfen geführt werden, der seinerseits auf den Hals des Stutzens passen mufs. Walter bewirkt jetzt luftdichten Abschlufs so, dafs er auch den Hals des Filtrierstutzens trichterförmig formt. Nunmehr wird, wenn in diesem ein entsprechend grofser Gummiring *A* liegt, jeder beliebige Trichter ohne weiteres auf ihn gesetzt werden können, worauf nach Anlassen der Pumpe die Dichtung durch den Luftdruck selbst erfolgt. Man hat hier also nicht nötig, den Gummistopfen in den Hals eines Stutzens hineinzudrücken, und

was wichtiger ist, man kann nach Abstellung der Pumpe den gefüllten Trichter, ohne einen Zug ausüben zu müssen, durch den öfters Teile des Trichterinhalts herausgeschleudert werden, vom Stutzen wieder abheben.

Um das auf dem Filter sich ansammelnde Material sich nicht in die Spitze des Trichters ziehen zu lassen, sowie zur Vergrößerung der Filterfläche, die immer beschleunigend wirken mufs, legt man in die Trichter nach WITT's[1] Vorschlag Filterplatten von Porzellan, die reichlich mit Löchern versehen sind. Man bedeckt sie mit einem gewöhnlichen runden Filter.

BÜCHNER[2] hat diese Platten mit dem Trichter zusammen aus Porzellan aus einem Stück herstellen lassen. Während die WITT'schen Platten für kleinere Substanzmengen sich in den Glastrichtern sehr gut bewähren, zieht Verfasser für gröfsere die BUCHNER'sche Anordnung vor, bei der die Abdichtung von vornherein gegeben ist. Wir sehen einen solchen Filtriertrichter mit seinen graden Wänden auf Figur 63 abgebildet.

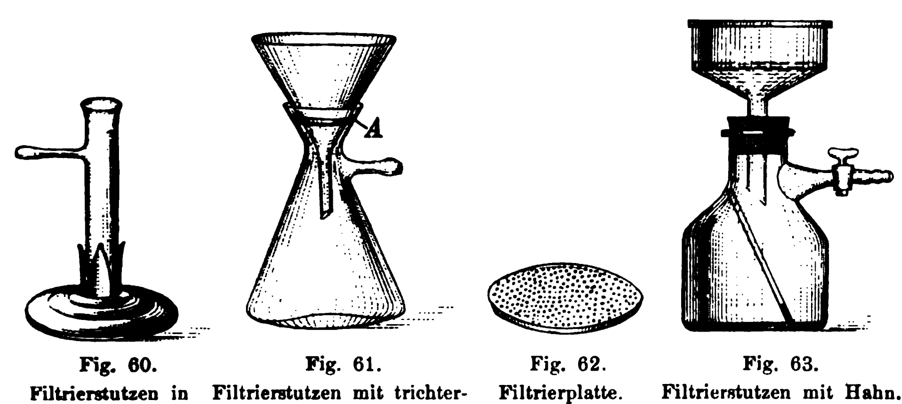


Fig. 60. Filtrierstutzen in Reagenzglasform.

Fig. 61. Filtrierstutzen mit trichterförmigem Hals.

Fig. 62. Filtrierplatte.

Fig. 63. Filtrierstutzen mit Hahn.

Er ist hier auf einen Filtrierstutzen mit Hahn, wie ihn WAHL[3] vorgeschlagen hat, und wie ihn KÄHLER & MARTINI, Berlin, liefern, aufgesetzt. Der Vorteil dieses Hahns besteht in folgendem:

Bei der gewöhnlich üblichen Filtriermethode mufs die Saugpumpe, solange die Filtration vor sich geht, beständig das Vacuum aufrecht erhalten und kann zu keiner zweiten gleichzeitigen Filtration benutzt werden. Bei Anbringung des Hahns genügt es, sobald in der Flasche ein Vaccum vorhanden, ihn zu schliefsen, worauf die Filtrierpumpe zu weiteren Zwecken benutzt werden kann. Das Abdichten solcher Hähne ist uns von Seite 50 her bekannt.

Eine in die Flasche gebrachte Glasröhre, deren eines Ende geschlossen ist, ist beim perfekten Vacuum leer, während sie sich beim geringsten Luftzutritt mit dem Filtrat füllt, und so diesen anzeigt.

Porzellantrichter von üblicher Form, in denen die WITT'schen Platten gleich mit angebracht sind, hat HIRSCH empfohlen, auch sie bewähren sich in gleicher Weise.

---

[1] *B.* 19. 918. — [2] *Ch. Z.* 1888. 1277. — [3] *Ch. Z.* 1897. 415.

Handelt es sich um gröfsere Substanzmengen, als sich auf gewöhnlichen Filtern bewältigen lassen, so kann man sich der Nutschen bedienen, wie sie ebenfalls BUCHNER[1] zuerst für Laboratorien empfohlen hat. Sie bestehen aus einem grofsen Porzellansieb (s. Fig. 64), welches auf einem doppelt tubulierten Glascylinder aufgeschliffen ist. Die obere Tubulatur wird mit der Luftpumpe verbunden, während aus der unteren nach Abstellung der Pumpe, das Filtrat von Zeit zu Zeit abgelassen werden kann. Verfasser hat jedoch gefunden, dafs es schwer hält, auf die Dauer die so grofse Schliffläche zwischen dem Porzellansieb und dem Glascylinder dicht zu halten.

In ganz anderer Weise hat PUKALL[2] die Frage der Filtration bei Minderdruck zu lösen versucht. Seine Filter bestehen nicht aus Papier sondern aus recht hart gebrannten porösen Thonflaschen, wie sie die Abbildung 65 wiedergiebt. Sie sind aus so hartem Thon, dafs Stahl ihre Oberfläche nicht ritzt,

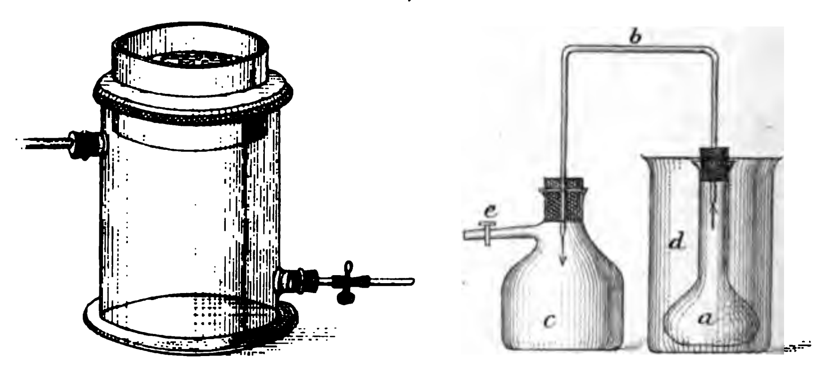


Fig. 64. Nutschapparat. Fig. 65. Thonfilterflaschen.

sondern sich an ihnen abschleift, weshalb ein Zerbrechen bei ihnen wenig zu befürchten ist. Die Filtration erfolgt hier von aufsen nach innen, indem das Filter *a* in das Becherglas *d* kommt. Die Verbindung mit der Vorlage *c* geschieht durch das Glasrohr *b*, das man durch eine Kautschukverbindung leichter beweglich machen kann. Nachdem man das System evacuiert hat schliefst man den Hahn *e*, und überläfst den Apparat etwa über Nacht sich selbst. Je nachdem der in der Flüssigkeit suspendierte Niederschlag sich an das Filter anlegt, geht die Filtration schneller oder langsamer von statten. Das Filtrat ist stets völlig klar, und es ist gleichgültig, ob die Flüssigkeit stark sauer oder stark alkalisch, ob sie heifs oder kalt ist. Das Auswaschen der Niederschläge macht keine Mühe, und sie selbst sind hernach leicht abnehmbar oder abspritzbar.

Heifswasser und Heifsdampftrichter.

Für heifsgesättigte Flüssigkeiten, aus denen schon während des Erkaltens sich Krystalle auszuscheiden beginnen, ist es nötig, heifse Trichter anzuwenden, da sonst durch die Abkühlung in ihnen bereits das Krystallisieren beginnt und dadurch das Weiterfiltrieren unmöglich wird.

[1] *Ch. Z.* 1889. 95. — [2] *B.* 26. 1059.

e Menge des siedend zu filtrierenden recht gering, wie es meist bei ι, die für die Elementaranalyse bestimmt sind, der Fall sein wird, nan, vor dem Einlegen des Filters, mit dem Glastrichter durch ne, bis er recht heifs geworden. Das nn bei Anwendung eines guten Fil- s in den meisten Fällen, um während n Zeit dieses Filtrierens das Aus- on Krystallen im Trichter oder seinem anzuhalten. In sonstigen Fällen be- sich des Heifswassertrichters, in der wie ihn Fig. 66 wiedergiebt. Sehr l aber die zu filtrierenden Lösungen ıe oder sonst feuergefährliche, und wassertrichter infoge der dicht neben enden Flamme kleine Brände in den en verursachen, ist daher eine oft zu ide Erscheinung. Man soll sich in ällen daher lieber der Heifsdampf- n BERGAMI und STANGE bedienen, erst KÄHLER und MARTINI geliefert lei ihnen ist also die Wärmequelle eter Dampf, und jede Feuersgefahr ssen. Aber die Temperatur des nufs, wenn der Dampftrichter seinen erfüllen soll, wesentlich höher sein, mperatur der zu filtrierenden Lösung. rige Lösungen eignet sich daher edep. 165°, für Anilin- Phenol-, oder Nitrobenzollösungen verwendet mnaphtalin, Siedep. 280°.

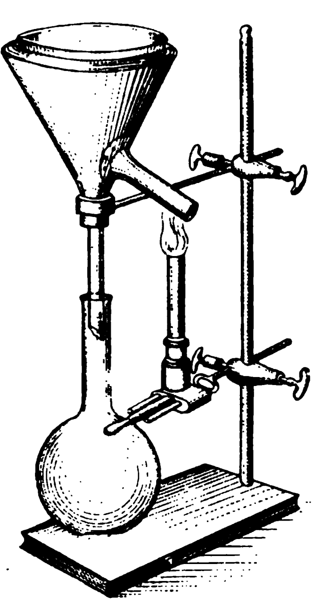


Fig. 66. Heifswassertrichter.



67. Heifsdampftrichter.

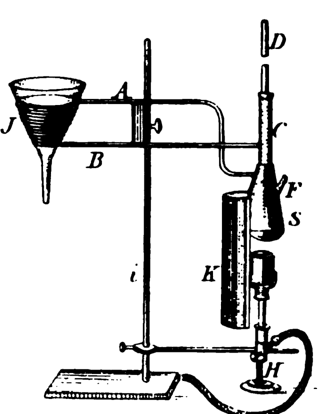


Fig. 68. Heifsdampftrichter für hohe Temperaturen.

Notwendigkeit der Verwendung derartiger, nicht wie das Wasser in Menge zur Verfügung stehender Flüssigkeiten hat es dann wün- erscheinen lassen, den Dampferzeuger so mit dem Dampftrichter

zu verbinden, dafs der verdichtete Dampf wieder in ihn zurückfliefst. Dem entspricht die von PAUL[1] angegebene Konstruktion, welche wir in Figur 68 abgebildet sehen. Im kupfernen Siedegefäfs *S* wird durch den Brenner *H* die Heizflüssigkeit, deren Siedepunkt beliebig hoch liegen kann, zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe steigen durch das Rohr *A* in die Trichterspirale *I*, umspülen den Trichter und gelangen in das Siedegefäfs zurück, welches ein etwa 60 cm langes Glasrohr *D* als Luftkühler trägt. Der Schirm *K* trennt den Brenner vom Filtrat. Der Tubus *F* dient zum Füllen und Entleeren des Siedegefäfses. Indem ein andauernder Rückflufs des Materials stattfindet, kann man mit 30—50 ccm Siedematerial den Apparat beliebig lange in Thätigkeit halten.

Oft genug kommt es aber vor, dafs auch bei Verwendung von Heifswasser- oder Heifsdampftrichtern die Filtration, wenn sie langsam verläuft, nur ungenügend von statten steht, indem schliefslich doch Verstopfung des Filters eintritt. Für solche Fälle bleibt wohl nichts anderes übrig, als den Trichter gut zugedeckt nebst einem Untersatz in einen hinreichend grofsen, auf die entsprechende Temperatur gebrachten Wärmeschrank zu stellen, um so der Flüssigkeit genügende Zeit zum Ablaufen zu lassen. Besondere Apparate für den Zweck für chemische Laboratorien sind bisher nicht konstruiert, und die in den bakteriologischen üblichen Dampfsterilisatoren, die ja diesem Zwecke dienen können, sind nur für wässrige Lösungen brauchbar.

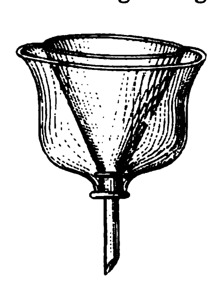


Fig. 69. Eistrichter.

Eistrichter.

Kommt man in die Lage, Blut und ähnliche leicht zersetzliche Flüssigkeiten filtrieren zu müssen, so wird man den Trichter in der abgebildeten Art, wie es SCHMIDT empfohlen hat, mit einer Kühlglocke umgeben, die man mit Eis oder einer Kältemischung füllt.

Papier-, Glaswolle- und Asbestfilter.

In allen Fällen, in welchen es möglich ist, benutzt man Papierfilter, doch kommen verschiedentlich Ausnahmen vor, in denen ihre Verwendung nicht angebracht ist. So in der Eiweifschemie. Manche Eiweifsniederschläge haften z. B. nach ihrem völligen Auswaschen derart am Papier, dafs sie beim Herunternehmen von ihm schliefslich nicht frei von seinen Fasern zu erhalten, also in diesem Zustande nicht mehr für die Elementaranalyse geeignet sind. In derartigen Fällen wird man an Stelle des Papiers rundgeschnittene und wie Papier gefaltete Stücke von feinem weifsen Seidentuch[2] in den Glastrichter legen.

Wenn hier die schliefsliche Beschaffenheit des Niederschlages die Ursache für die Unbrauchbarkeit von Papierfiltern ist, so hat sie natürlich weit öfter ihren Grund in der zu sauren oder zu alkalischen Beschaffenheit des zu Filtrierenden, welche die Benutzung von Papier geradezu unmöglich machen.

[1] *B.* 25. 2209. — [2] *Z.* 19. 8.

Dazu sei bemerkt, daſs für Papier schon nicht mehr geeignete alkalische Flüssigkeiten, wenn sie nicht zu stark alkalisch sind, sich oft noch sehr gut durch Baumwollwatte filtrieren lassen. In den sonstigen Fällen verwendet man Glaswolle oder Asbest, von denen erstere schneller zu filtrieren pflegt. Namentlich wenn man etwas Asbest ohne weiteres in den Trichter legt, macht sich eine sehr unerfreuliche Langsamkeit geltend. Ganz so einfach, wie meist angenommen wird, ist aber auch die Herstellung eines guten Asbestfilters durchaus nicht, sondern man hat dazu nach CASAMAYOR[1] folgender Art zu verfahren. Der Asbest wird durch ein grobes Drahtsieb gerieben, der durchfallende Teil auf einem feinen Sieb durch aufströmendes Wasser von den feinsten Partikelchen getrennt, der zurückbleibende Asbestbrei im Becherglas mit starker Salzsäure ausgekocht, auf einem Trichter mit durchlöchertem Platinkonus mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen in einem Porzellantiegel geglüht. Zur Beschleunigung des Filtrierens bedient man sich auch bei den Glaswolle- und Asbestfiltern der Luftpumpen, wobei man dann unter das Filtermaterial, wie beim Papier, einen kleinen Konus aus Ölpapier oder einen Platinkonus legt.

Kolieren.

Bei organischen Arbeiten kommen viele Niederschläge in gröſseren Mengen vor, die sich weder durch Dekantieren auswaschen, noch an der Pumpe absaugen lassen. In solchen Fällen koliert man die Flüssigkeit, was man nach GENTELE[2] in etwa folgender Art ausführt:

In den Saum quadratisch geschnittener Tücher läſst man starke fest gedrehte Schnüre von Hanf einnähen, die etwa 30 cm aus dem Saum herausragen. An jeder Ecke des Tuches hat man dann zwei hervorragende Schnurenden.

Den zugehörigen Filterrahmen verfertigt man aus vier Holzlatten, die etwas länger sind, als die Seiten der Tücher. Diese Latten werden so zusammengesetzt, daſs sie ein Viereck und an den vier Ecken Kreuze bilden, deren Enden über das Viereck hinausragen.

Beim Gebrauche bindet man das Tuch mit seinen Schnüren so auf, daſs jede Ecke des Tuches eine Ecke des Rahmens trifft, indem die Schnüre um die Kreuzungsstellen der Latten geschlungen und befestigt werden.

Dieser Rahmen wird so auf irgend eine Art von Gestell gelegt, daſs das Filtertuch frei hängt und ein Gefäſs darunter gesetzt werden kann. Zum Filtrieren werden die Tücher erst angenetzt, am besten, bevor sie aufgebunden werden. Dadurch ziehen sich die Maschen zusammen, und der Niederschlag läuft nicht so leicht durch.

Unter jedes Tuch stellt man ein Gefäſs derart auf, daſs die Spitze des Sackes, den es bildet, sich über diesem Gefäſs befindet. Alsdann giebt man den zu filtrierenden Niederschlag auf das Tuch, das man mit Filtrierpapier bedecken kann. Da aber in diesem Falle das Papier aufzuschwimmen pflegt, ist es besser, auf dieses dann noch ein zweites Tuch zu legen. Diese letztere Methode dient auch in der Technik zum völligen Klarfiltrieren siedender Laugen. Man nimmt dort die Tücher Quadratmeter groſs, hat passende

[1] *Ar.* 1883. 377. — [2] *Farbenfabrikation.* Stuttgart 1860.

Spannvorrichtungen, und läfst die zwischen die Tücher gelegten Papierbogen sich mit ihren Rändern überragen, um schliefslich völliges Klarfiltrieren sicher zu erzielen. Verfasser hat mit 3 derartigen neben einander stehenden Filtern oft 10 000 l siedende Blutlaugensalzlösung in $1^1/_2$ Stunden filtriert.[1] Das anfangs etwa trüb Durchlaufende wird wieder aufgegossen, bis das Filtrat nichts zu wünschen übrig läfst. Im Laboratorium beschleunigt man das Durchlaufen auch wohl dadurch, dafs man mit einem Spatel den festen Brei von aufsen nach innen schiebt, so dafs die Flüssigkeit wieder mit dem Tuch in Berührung kommt. Während man dies thut, wechselt man den Untersatz, weil das Filtrat nun wieder anfangs leicht trübe läuft.

Sollen Filtertücher längere Zeit vorhalten, so müssen sie nach jedesmaligem Gebrauch gut ausgewaschen werden.

In der Fabrikpraxis werden als Filtriervorrichtungen aufserordentlich viel die Filterpressen benutzt. Während man im Laboratorium durch Verminderung des Luftdrucks höchstens zu einer Atmosphäre Druckwirkung gelangen kann, wird bei diesen das zu filtrierende Material mittels Druckpumpen zwischen grofse Filtrierflächen geprefst. Dabei geht man bis zu 20 Atmosphären Druck, aber mit dem steigenden Druck vermehrt sich auch die Schwierigkeit des Abdichtens der zahlreichen Kammern. Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei den Autoklaven (Seite 84). Was Arbeiter in der Fabrik infolge jahrelanger Übung und Erfahrung leicht erreichen, wird dem noch nicht technisch beschäftigt gewesenen Chemiker sehr oft kaum glücken, namentlich, wenn die Apparate nach öfterem Gebrauche anfangen Reparaturen zu erfordern. Man hat auch Filterpressen für Laboratorien konstruiert, die wohl von allen im vorausgehenden genannten Firmen zu beziehen, aber aus dem angegebenen Grunde nicht sehr verbreitet sind. Das Arbeiten mit ihnen ergiebt sich aus ihrer Konstruktion und braucht deshalb hier nicht beschrieben zu werden.

Auswaschen der Niederschläge.

In fast allen Fällen wird man Niederschläge, die sich in wässrigen Flüssigkeiten befinden, mit destilliertem Wasser auswaschen, alkoholische mit Alkohol u. s. w.

Aber es soll nicht unerwähnt bleiben, dafs beim Auswaschen einzelner in wässrigen Flüssigkeiten befindlicher Niederschläge das destillierte Wasser, falls es nicht der Prozefs geradezu erforderlich macht, mit Vorteil durch eine schwache Salzlösung ersetzt wird, da feine Niederschläge dann viel weniger leicht mit durchs Filter gehen. So ging z. B., wie v. BAEYER[2] mitteilt, dafs bei einer Oxydation in alkalischer Lösung aus Kaliumpermanganat abgeschiedene Manganhyperoxydhydrat beim Auswaschen mit destilliertem Wasser mit durchs Koliertuch, doch hörte dieser Übelstand bei Benutzung von sodahaltigem Wasser sofort auf.

Da von der anorganischen Chemie her ja bekannt ist, dafs z. B. Flufswasser, in welchem man Lehm aufschwemmt, nach wenigen Stunden durch

[1] Siehe die Abbildung in Band VII S. 341 des „Buches der Erfindungen, Gewerbe und Industrien".
[2] *Ann.* 245. 139.

Absetzen wieder geklärt ist, während, wenn das gleiche Quantum Lehm in der gleichen Menge destillierten Wassers aufgeschwemmt wird, dieses noch nach Tagen milchig getrübt erscheint, indem die feinsten Partikelchen sich so lange schwebend erhalten, hat die Erscheinung nichts auffallendes.

Weiter giebt RITTHAUSEN[1] an, dafs es die Gewinnung des Klebers aus Weizenmehl sehr erleichtert, wenn man das Mehl statt mit 70—80% destilliertem Wasser mit ebensoviel hartem oder Gipswasser einteigt, indem hier beim nachherigen Auswaschen durch die im Wasser gelösten kohlensauren und schwefelsauren Erden die Auflösung und Wegspülung derjenigen Bestandteile des Mehles verhindert wird, welchen der Kleber die ihm eigentümliche Beschaffenheit verdankt. Weizenkleber ist sonach unter Verwendung von destilliertem Wasser überhaupt nicht darstellbar.

Das Abpressen der Niederschläge.

Oft ist es erwünscht, einen an der Pumpe abgesogenen Niederschlag, oder einen solchen, der auf einem Koliertuch gut abgelaufen ist, durch Abpressen von der in ihm noch enthaltenen Flüssigkeit möglichst weiter zu befreien. Zu diesem Zwecke bediente man sich von immerher der verschiedenartigsten Pressen, die aber, da ihre Prefsbacken aus Metall gefertigt waren, den Fehler hatten, leicht angegriffen zu werden. WITT[2] hat dann Pressen, wie sie nebenbei abgebildet und von KÄHLER & MARTINI, Berlin, beziehbar sind, herstellen lassen, deren Backen aus glasierter Porzellanmasse bestehen. Das Unterteil hat 240 mm im Quadrat und ist mit einer rings herumlaufenden Rinne versehen, welche die ablaufende Flüssigkeit auffängt, und wenn dieselbe reichlich ist, durch eine Schnauze abfliefsen läfst. Das Oberteil bildet eine Pyramide von 155 mm im Quadrat und 85 mm Dicke, welche an ihrer abgestumpften Spitze von einer gufseisernen mit Kautschuk gefütterten Kappe gefafst und umschlossen wird. Die Prefsflächen beider Backen sind sauber geschliffen und mit Rinnen versehen, welche sich kreuzen und der aus dem Prefsgut austretenden Flüssigkeit Abzug gewähren. Die beiden Backen liegen vollkommen frei in der Umfassung, so dafs sie jederzeit herausgenommen und gereinigt werden können. Die von der Königlichen Porzellanmanufaktur Berlin gelieferten Porzellanbacken halten den sehr bedeutenden Druck der Spindelpresse aus, ohne zerdrückt zu werden.



Fig. 70. Spindelpresse mit Porzellanbacken.

[1] Die Eiweifskörper der Getreidearten. Bonn 1872. S. 4. Dieses kleine, in seiner Art noch ganz unübertroffene Buch hat leider bisher keine Neuauflage erfahren.
[2] *B.* 26. 1695.

Krystallisation.
(Aussalzen.)

Krystallisieren aus heifsen oder verdunstenden Flüssigkeiten.
Krystallisationsmittel, ihre Auswahl und Beschaffenheit.
Krystallalkohol, Chloroform u. s. f.
Gewinnung der Krystalle aus den Lösungsmitteln und Mutterlaugen.
Die für krystallographische Zwecke brauchbaren Krystalle.
Umkrystallisieren.
Mischkrystalle.
Krystallinfektion.
Fraktionierte Krystallisation.
Krystallisieren nahestehender Derivate.
Aussalzen.

Die Überführung organischer Körper in Krystalle wird durch Lösen derselben in geeigneten Lösungsmitteln bewirkt. Diese sättigt man in den allermeisten Fällen, nachdem man sie zum Kochen erhitzt hat, mit der umzukrystallisierenden Substanz, die dann beim Erkalten sich in Krystallen wieder ausscheidet.

Zur Erzielung gröfserer Krystalle mufs man die Flüssigkeit sich langsam abkühlen lassen. Man kocht z. B. das Filtrat heifsgesättigter Lösungen, die während des Filtrierens im untergestellten Becherglase bereits zu krystallisieren begannen, zur Wiederauflösung der Krystalle nochmals auf, setzt das Becherglas in das Wasser eines Wasserbades, das man passend erhitzt hat, also für wässrige Lösungen zum Sieden, für alkoholische auf 80° und so fort, und deckt das Ganze mit einem Tuche zu. Verfährt man auf diese Weise z. B. beim Umkrystallisieren von 5 g roher Hippursäure aus siedendem Wasser, so kann man sie sogleich in 5—6 cm langen Krystallen erhalten.[1]

Öfters krystallisiert man auch aus leicht verdunstenden Lösungsmitteln, wie Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff um. Ihrem allmählichen Verschwinden entspricht die Ausscheidung der Krystalle.

Um aus heifsen Lösungen mehr Krystalle zu erzielen, als sie bis zur Abkühlung auf Zimmertemperatur liefern, ist es oft vorteilhaft, sie selbst, oder ihre Mutterlauge nach Entfernung des ersten Krystallanschusses stark abzukühlen, ein technisch bekanntlich sehr ausgebildetes Verfahren. Man mufs für diesen Zweck aber dann im Laboratorium nicht Wasser als Lösungsmittel wählen, damit kein Festwerden des Lösungsmittels eintrift, sondern etwa Schwefelkohlenstoff, der bei —116° Alkohol von 95 Proz. der bei —130°,[2] oder Äther, der noch niedriger erstarrt[3] und Petroläther wird nicht einmal in flüssiger Luft fest,

Als Kältemischungen verwendet man etwa gleiche Teile Kochsalz und Schnee, die —17°, Chlorcalcium und Schnee, die —48° liefern. Stellt man noch gröfsere Ansprüche, so wird man starre Kohlensäure mit Äther zu einem Brei anrühren, in welchen man das Gefäfs setzt. Mit letzterer Mischung kann man bei Verwendung eines Vacuums bis —140° gelangen. Ausführliche Angaben über das Arbeiten bei solch niedrigen Temperaturen

[1] Eine Methode zur Gewinnung regelmäfsiger Einzelkrystalle von ganz besonderer Gröfse beschreibt Meyer (*Ar.* 1878. 312.) — [2] *Ar.* 1884. 63. — [3] *B.* 10. 73.

hat jetzt HEMPEL[1] gemacht. Da es nicht oft vorkommen wird, soll hier nur auf sie aufmerksam gemacht sein.

Ein sehr seltener Fall, dessen Auffinden wohl immer einem Zufall zu verdanken, ist es, wenn irgend ein indifferenter organischer Körper, der als solcher kaum zum Krystallisieren zu bringen ist, eine gut krystallisierende Doppelverbindung mit einem anorganischen Salz bildet. Dahin gehört der Traubenzucker, welcher, wie man lange[2] weiſs, mit Kochsalz zusammen in centimetergroſsen Krystallen von der Formel $2C_6H_{12}O_6 + NaCl + H_2O$, die, wenn man sie aus ihrer konzentrierten Lösung mit Methylalkohol[3] ausfällt, in wasserfreiem Zustande erhalten werden, auskrystallisiert. Nur auf diesem Wege ist es, bis FISCHER im Jahre 1885 die Osazone auffand, möglich gewesen, aus diabetischem Harn den Traubenzucker als solchen fest zu bekommen.

Weiter werden Krystalle auch durch Sublimation erhalten. Sonstige Methoden ihrer Gewinnung kommen bei organischen Körpern fast nie in Anwendung.

Die Lösungsmittel.

Als Lösungsmittel benutzt man etwa folgende oder passende Gemische von ihnen, die bei ihrer Verwendung im speziellen Falle vor allem der Bedingung genügen müssen, ohne chemische Einwirkung auf die umzukrystallisierenden Stoffe zu sein:

Von anorganischen Mitteln kommen in Betracht:

Wasser, Salzsäure, Schwefelsäure,

von organischen:

Aceton, Äther, Äthylalkohol, Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Essigester, Essigsäure, Methylalkohol, Nitrobenzol, Petroläther, Phenol, Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Toluol.

In nicht so zahlreichen Fällen gelangen die nachstehend benannten Lösungsmittel zur Anwendung. Manche von ihnen sind in gewissen Fällen die einzig zum Ziele führenden, und ihre Benutzung, die vielleicht auf den ersten Blick etwas gesuchtes hat, so daſs ihre Nennung hier überflüssig scheint, war geradezu eine Notwendigkeit. Ihre Zahl ist in den 8 Jahren, die seit ihrer letzten Zusammenstellung verflossen sind, nicht mehr sehr gestiegen.

Äthylbenzoat,[4] Allylalkohol,[5] Ameisensäure,[6] Amylal,[7] Anilin,[8] Azobenzol,[9] Chinaldin,[10] Cumol,[11] Dimethylanilin,[12] Epichlorhydrin,[13] Fluorwasserstoffsäure,[14] Glycerin,[15] Isobutylalkohol,[16] Kanadabalsam[17] oder Kolophonium (für Krystallisationserscheinungen unter dem Mikroskop). Kreosol, Naphtalin, Olivenöl (dient auch meist als unschuldiges Lösungsmittel für Substanzen, die Tieren unter die Haut gespritzt werden sollen). Paraffin,[18] Petroleum,[19] Salpetersäure, Schweflige Säure,[20] Teeröl,[21] Terpentin,[22] Thiophen, Xylol,[23] Walrat.[24]

---

[1] *B.* 31. 2993. — [2] *Ann.* 31. 195. — [3] *Ann.* 272. 165.
[4] *B.* 31. 1278. — [5] *B.* 19. 373. — [6] *Ann.* 271. 266. — [7] *B.* 26. 439.
[8] *Ann.* 157. 367. — [9] *B.* 23. 184. — [10] *D. R.-P.* 83046. — [11] *B.* 17. 2812.
[12] *B.* 26. 1035 u. *D. R.-P.* 73354. — [13] *Ch. Z.* 1897. 97. — [14] *B.* 12. 581.
[15] *D. R.-P.* 46252. — [16] *B.* 20. 3275. — [17] *B.* 23. 1747. — [18] *B.* 25. *R.* 488.
[19] *B.* 24. 2597. — [20] *D. R.-P.* 68474. — [21] *B.* 24. *R.* 652. — [22] *Ann.* 66. 7.
[23] *B.* 25. *R.* 185. — [24] *B.* 4. 334.

Auswahl der Lösungsmittel.

Wenn auch im allgemeinen ziemlich jedes Lösungsmittel für ein Körper, der überhaupt krystallisiert, für ihn zugleich Krystallisationsmitt ist, so ist deswegen die Auswahl des geeignetsten immer näherer Überlegu wert. Namentlich, wenn es sich um die Reinigung von Körpern auf diese Wege, wie das ja meist der Fall ist, handelt, kann ein Lösungsmittel we schneller als ein anderes oder womöglich überhaupt nur eins zum Ziele führe

Es giebt eben Fälle, wo Körper nur aus bestimmten Lösungsmittel krystallisieren, aus anderen sich amorph und womöglich gar gallertartig au scheiden. Hierfür sei folgendes Beispiel, welches PAWLEWSKI[1] beobacht hat, mitgeteilt.

Eine einprozentige Lösung von Paraffin in Benzol, bei 20° erhalte erstarrt um 5—7° abgekühlt, zu einer gleichmäfsigen Gallerte, die sich a den Gefäfsen nicht herausgiefsen läfst. Eine 2,2prozentige Lösung in Benz giebt beim Abkühlen eine so dicke Gallerte, dafs sie einige Gramm Gewicl aushalten kann, ohne den Zusammenhang zu verlieren. Ähnlich verhalte sich die Lösungen in p-Xylol. Die Lösung von 3,53 g Paraffin in 100 Chloroform bei 25—27° giebt beim Abkühlen bis 18° eine so konsisten Gallerte, dafs sie 300 g Gewicht verträgt, ohne dafs die Masse zusamme gedrückt wird. Das hier ausgeschiedene Paraffin ist stark geschwollen, äh lich der gekochten Stärke. Fast ebenso verhält sich auch Paraffin in Lösunge in Schwefelkohlenstoff und Terpentin. Am charakteristischsten jedoch verhä sich Paraffin dem Äther gegenüber. Dünne mit Hilfe eines Rasiermesse erhaltene Späne von Paraffin zerfallen nach dem Übergiefsen mit Äther un Mischen zu einem feinen Pulver, wobei ein Teil des Paraffins in Lösung übe geht. Nach 12—20 stündigem Stehen der Lösung und Abkühlung nur u 2° scheidet sich das Paraffin in Form stark geschwollener Flocken aus, de Schleim oder einer Gallerte ganz ähnlich. Beim Ausscheiden des Paraffi aus den angeführten Lösungen kann man weder mit freiem Auge noch unt dem Mikroskop eine Spur von irgend einer Krystallisation bemerken. Ande jedoch verhält sich Paraffin der Essigsäure gegenüber. Diese Lösungen, o gesättigt oder ungesättigt, scheiden bei der Abkühlung das Paraffin stets i Gestalt kleiner Schuppen oder Blättchen, die sich vollkommen vom Lösung mittel trennen, ab. In diesem Falle konnte PAWLEWSKI in keiner Weis eine Gallerte erhalten. Selbst kochende essigsaure Lösungen scheiden bei Abkühlen das Paraffin in Schuppen aus.

Ein entsprechendes Verhalten anderer Körper verschiedenen Lösungs mitteln gegenüber beobachtete PATERNO.[2]

Näheres über einzelne Krystallisationsmittel.

Wasser, Salzsäure, Schwefelsäure.

Hat man Substanzen aus Wasser umzukrystallisieren, auf die der Sauer stoff der Luft wirkt, die durch diesen z. B. gefärbt werden, wie es bei viele Aminen der Fall ist, so setzt man dem Wasser etwas Schwefelwasserstoff zu

[1] *B.* 23. 327. — [2] Gaz. chim. ital. 1889. 1.

Krystallwasser findet sich in den verschiedensten Verhältnissen, zu $^1/_6$ Molekül bei einzelnen Kohlehydraten, zu $^2/_3$ Molekülen beim Phenyldihydro-β-naphtotriazin[1] u. s. w. Solches Krystallwasser wird manchmal außerordentlich festgehalten, so verliert das Bariumsalz einer Acridonsulfosäure seine $1^1/_2$ Moleküle davon erst bei 220°.[2]

Sehr merkwürdig hinsichtlich des Krystallwassers ist auch das Verhalten der Citronensäure.[3] Dampft man nach WITTER ihre Lösung ein, bis die Temperatur auf 130° gestiegen ist, so krystallisiert wasserfreie Säure beim Erkalten aus, die beim Umkrystallisieren auch aus kaltem Wasser immer wieder wasserfrei anschießt. Bringt man in die Lösung jedoch einen Krystall der gewöhnlichen krystallwasserhaltigen Citronensäure, so erhält man jetzt ein wasserhaltiges Präparat. Diese seltene Eigenschaft bleibt auch in den Bleisalzen erhalten, wie das Verhalten der aus ihnen wieder abgeschiedenen Säure beweist.

Heiße Salzsäure zeigt sich sehr brauchbar, weil sie, während sie das krystallisierende Hauptmaterial löst, viele Harze ungelöst läßt. So krystallisiert man aus ihr das rohe Paranitrophenol um, wobei alle die Harze, die ihm von der Darstellung her anhaften, ungelöst zurückbleiben, ebenso verhält es sich mit dem Metabromnitrophenol,[4] und dem Py-1,3-Dioxychinolin u. s. w.[5]

Konzentrierte Schwefelsäure vermag da auszuhelfen, wo vielleicht alle anderen Krystallisationsmittel versagen. BAYER[6] erhielt z. B. mit ihrer Hilfe die Bichlorhydurilsäure in krystallisierter Form, als er sie in der konzen- Säure löste und durch vorsichtigen Wasserzusatz wieder ausfällte. Manche Sulfosäuren, die aus Wasser nur in Form von Harzen sich ausscheiden, krystallisieren mit Leichtigkeit aus verdünnter Schwefelsäure, wie es z. B. LÖNNIES[7] bei der γ-Sulfoisophtalsäure beobachtete.

Aceton. Äther.

Aceton ist als Krystallisationsmittel wohl ebenso brauchbar wie der so viel verwendete Äther. Aus ihm lassen sich durch Wasserzusatz aber gelöste Substanzen ausspritzen bezw. kann man Aceton mit Wasser mischen, und so seine lösende Kraft in Rücksicht auf das umzukrystallisierende Material leicht modifizieren. Durch diese Eigenschaft ist es sogar dem Äther überlegen. Cholalsäure[8] vermag ein Molekül von ihm als Krystallaceton zu binden.

Der käufliche Äther reagiert gewöhnlich sauer.[9] Seine Reinigung geschieht einfach durch Schütteln mit Natronlauge. Der von dieser wieder abgehobene Äther wird hierauf noch einmal mit Wasser geschüttelt. Prüft man ihn nach langer Zeit wieder, so finden sich aber neuerdings Spuren Säuren in ihm.

---

[1] *B.* 24. 1003. — [2] *B.* 25. 1981. — [3] *B.* 25. 1159. — [4] *B.* 25. 552.
[5] *Ann.* 127. 26. — [6] *Ann.* 127. 26. — [7] *B.* 13. 704. — [8] *B.* 19. 373.
[9] *B.* 24. 1491.

Absoluten Äther stellt man aus dem käuflichen Produkt seit langem so dar, daſs man letzteres, nachdem man aus ihm, wenn es nötig sein sollte, durch Waschen mit Wasser den Alkohol entfernt hat, mit Chlorcalcium oder Phosphorpentoxyd entwässert und nach dieser Behandlung noch einige Zeit mit zu Scheiben zerschnittenem Natrium am Rückfluſskühler kocht. Nach SQUIBBS[1] wird Äther auch allein schon durch wochenlanges Stehen mit Chlorcalcium wasserfrei.

Die altgewohnte Verwendung des Natriums für diesen Zweck, selbst wenn es in sehr dünne Scheiben zerschnitten ist, wobei doch immer nur deren Oberflächen zur Geltung kommen, weil sie sich mit einer weiſsen Schicht überziehen, die die Ausnutzung der unterliegenden Teile unmöglich macht, wird weit übertroffen durch Benutzung der flüssigen Legierung von Kalium und Natrium. Sie ist uns schon bei den neueren Thermometern für hohe Temperaturen begegnet. Verfasser[2] hatte sich gelegentlich einer anderen Arbeit viel mit dem Gegenstande zu beschäftigen, und ist dabei zu folgender Trockenmethode gekommen.

Drückt man etwa 2 Teile Kalium und 1 Teil Natrium in einem Porzellanschälchen unter erwärmtem Petroleum zusammen, so erhält man schon die flüssige Legierung. Natrium und Kalium[3] vereinigen sich nämlich leicht zu Legierungen, welche bei 0,33 bis zu 10 T. Kalium auf 1 Teil Natrium noch bei 0° flüssig, bei zuviel Natrum spröde und krystallinisch sind. Die durch Erhitzen von 10 T. Natrium und 16 T. Kalium unter Steinöl erhaltene Legierung ist quecksilberähnlich, und wird bei 8° breiartig. In allen diesen Legierungen oxydiert sich vorzugsweise das Kalium. Gieſst man die Legierung in den mit Chlorcalcium vorgetrockneten Äther, und bringt ihn am Rückfluſskühler zum Sieden, so schwimmt sie, im Gegensatz zum untersinkenden Natriummetall, als Metallkugel auf ihm, und bleibt völlig blank, indem sich die entstehenden Kalium- bezw. Natriumverbindungen an den Wänden absetzen. So genügt denn im Gegensatz zum groſsen Bedarf an Natriumscheiben ganz wenig dieser Legierung zu seiner völligen Trocknung, indem sie sich im Äther aufzehrt.

Einen etwaigen Wassergehalt im für trocken gehaltenen Äther, der über die letzten Spuren hinausgeht, erkennt man an der Trübung, die eintritt, wenn man ihn mit dem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff mischt, einen Alkoholgehalt daran, daſs er sich beim Schütteln mit Anilinviolett färbt, was von Alkohol freier Äther nicht thut.

NEF[4] nimmt an, daſs mit Natrium getrockneter Äther niemals ganz wasserfrei wird, weil, wenn man nach der Destillation frische Natriumscheiben in ihn giebt, er ja stets wieder etwas Gas entwickelt. Vielleicht zeigt über Phosphorpentoxyd mit allen Kautelen destillierter Äther diese Eigenschaft nicht, doch ist darüber nichts bekannt. Immerhin sollte man deshalb, wenn es sich darum handelt festzustellen, ob Natrium überhaupt auf eine gelöste Verbindung einwirkt oder nicht, statt des Äthers lieber als Lösungsmittel trocknes Benzol oder Petroläther wählen. Bei ihnen ist man davor gesichert, daſs selbst eine noch so geringe Gasentwicklung vom Lösungsmittel statt von der gelösten Substanz verursacht wird.

[1] *B.* 18. *R.* 177. — [2] *Ann.* 284. 222.
[3] GMELIN-KRAUT, *Handb. d. Chem.* Heidelbg. 1886. S. 225. — [4] *Ann.* 287. 332.

Ätherische Lösungen, aus denen man krystallographisch bestimmbare Krystalle gewinnen will, thut man gut, wenn man nicht von vornherein wasserfreien Äther angewandt hat, vor dem Verdunstenlassen mit Chlorcalcium zu trocknen. Sonst haftet an den herausgenommenen Krystallen, wenn der ihnen noch anhaftende Rest des Äthers selbst im Exsiccator verdunstet, nach dessen Verdunsten das in jenem gelöst gewesene Wasser, das ihre spiegelnden Flächen blind, also zu Messungen untauglich zu machen pflegt.

Weiter sei erwähnt, daſs Äther manche Körper aus Wasser auszukrystallisieren veranlaſst, wenn man ihre Lösung mit ihm überschichtet. So erhält man die Glykocholsäure aus der Rindergalle der Tübinger Gegend[1] — die anderer Gegenden ist zu arm an ihr,[2] eine jener seltenen Erscheinungen, wo sich das Futter von so groſser physiologischer Bedeutung erweist, — nach mehrtägigem Warten mühelos in Krystallen, wenn man diese Galle in einem Cylinder mit etwas Äther übergieſst und auf je 20 ccm derselben 1 ccm konzentrierter reiner Salzsäure hinzugiebt. Ihre Darstellung aus Galle, welche anderen Gegenden entstammt, ist dagegen eine höchst umständliche Arbeit.[3]

Äther scheidet sich, wenn auch nicht grade häufig als Krystalläther mit aus. So erhielten Fischer und Ziegler[4] Krystalle des Pseudoleukanilins, welche Krystalläther enthielten, und Fischer und Hepp[5] beobachteten, daſs das Magdalarot beim Umkrystallisieren aus absolutem Äther in Krystallen anschieſst, die nach dem Trocknen im Vakuum Zahlen geben, die auf die Formel $C_{30}H_{20}N_4 + 1^1/_2$ Mol. Äther passen. Dieser Äther entweicht beim Erhitzen im Xylolbade, worauf der Rückstand der Formel $C_{30}H_{20}N_4$ entspricht.

Es mag noch darauf hingewiesen sein, daſs bei der Destillation von Äther an und für sich schon Explosionen vorgekommen sind, und daſs diese zumeist einem abnorm hohen Gehalt desselben an Wasserstoffsuperoxyd oder gar Äthylhyperoxyd[6] zugeschrieben werden. Solche Explosionen sind aber auch beim Verdunsten der letzten Reste von Äther in einer offenen Schale bei etwa 60°, die das mit seiner Hilfe Extrahierte enthielten, beobachtet worden. Sehr ausführliches hierüber hat Schär[7] mitgeteilt. Eine Vorprüfung zur Entscheidung der Frage, ob Äther zu Explosionen Veranlassung geben kann oder nicht, ist nicht bekannt.

Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol.

Das auſser Wasser am meisten angewendete Krystallisationsmittel ist der Äthylalkohol, wozu seine bequeme Zugänglichkeit und sein billiger Preis wohl von immerher beigetragen haben.

Da aber der Methylalkohol im groſsen Ganzen auf der Mittelstufe zwischen dem Wasser und dem Äthylalkohol steht, ist gerade er in vieler Beziehung weit brauchbarer als letzterer. Hierüber hat Lobry de Bruyn[8]

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 25. 97. — [2] *M. Ch.* 3. 335. — [3] *Ann.* 65. 7. — [4] *B.* 13. 673.
[5] *Ann.* 286. 235. — [6] *B.* 25. *R.* 745. — [7] *Ar.* 1887. 623, siehe auch *B.* 28. 2858.
[8] *Z. P.* 10. 782 und *B.* 26. 268.

Ausführliches mitgeteilt, wovon alles Wichtige zu kennen in vielen Fällen sich nützlich erweisen wird.

Methylalkohol löst gasförmiges Ammoniak in höherem Grade als Äthylalkohol. Eine gesättigte Lösung des ersteren enthält bei 0° 29,3%, bei 17° 20,8%, während letzterer nur 19,7 bezw. 12,6% aufnimmt.

Methylalkohol löst 4,9% Cyankalium, 16,5% Jodkalium, 44,2% Cyanquecksilber; absoluter Äthylalkohol 0,875% Cyankalium, 1,75% Jodkalium und 10,1% Cyanquecksilber.

Das Weitere hierüber finden wir hernach im Abschnitt „Lösungs- und Verdünnungsmittel“. Hier haben wir dieses Wenige angeführt, um schon an dieser Stelle in Kürze auf den Wert des Methylalkohols nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch für Krystallisationszwecke hinzuweisen.

Da der Handelsalkohol nur 96%ig ist, kommt man häufig in die Lage, sich absoluten Alkohol selbst herstellen zu müssen. Zu seiner Herstellung finden folgende Methoden Verwendung:

1. Man läfst den Alkohol etwa 2 Tage[1] mit viel Ätzkalk[2] in der Kälte stehen und destilliert ihn ab. In diesem Falle zerfällt der Kalk scheinbar wenig, der übergehende Alkohol ist aber unter Fortlassung der ersten und letzten Anteile des Destillats[3] so sehr von Wasser befreit, dafs Kaliumpermanganat ihn nicht mehr rot, sondern kaum mehr bräunlich färbt.

2. Man erhitzt den käuflichen Alkohol mit Ätzkalk, dessen Stücke den Spiegel des Alkohols überragen müssen, auf dem Wasserbade, während ½—1 Stunde unter Rückflufs zum Sieden; alsdann kehrt man den Kühler um und destilliert den nunmehr absoluten Alkohol ab. Hierbei zerfällt der Kalk bei der Hydratbildung zu Pulver und die damit plötzlich frei werdende Wärme pflegt ein solches Aufkochen des Alkohols zu veranlassen, dafs er teilweise aus dem Kühler geschleudert wird, wenn das Gefäfs zu reichlich mit ihm gefüllt ist.

Enthält der Alkohol mehr als 5% Wasser, so mufs man ihn zwei- oder mehrmals derselben Behandlung unterwerfen.[4] Ist er sehr wasserhaltig, so füllt man bei der ersten Kochung den Alkohol nur zur Hälfte mit Kalk, weil sonst das Gefäfs durch dessen rasche Hydratisierung auseinander getrieben werden kann.

Ganz vorzüglich eignet sich auch zur Darstellung des absoluten Alkohols der Ätzbaryt.[5] Sobald nämlich die überstehende Flüssigkeit gelb geworden, hat der Alkohol die letzten Anteile Wasser verloren. Man mufs Ätzbaryt durch Zersetzen des salpetersauren Salzes bei allmählich gesteigerter Hitze darstellen, da Barythydrat selbst bei heftigem Glühen nichts von seinem Wasser verliert, und auch Bariumkarbonat sehr schwer durch Hitze spaltbar ist.

---

[1] *Z. Ch.* 1865. 260. — [2] *Soubeiran Ann.* 30. 356.

[3] Das Fortlassen der ersten Anteile ist an und für sich verständlich; auch mufs es erfolgen, weil, wie Soubeiran (*Ann.* 30. 360) bereits gezeigt hat, selbst aus fast absolutem Alkohol zuerst ein wasserreicheres Produkt überdestilliert, und auf die letzten Anteile mufs man verzichten, weil, wie Mendelejeff nachgewiesen hat (*Z. Ch.* 1865. 210), bei der erhöhten Temperatur der absolute Alkohol schliefslich wiederum dem Kalkhydrat Wasser entzieht.

[4] *Ann.* 160. 249. — [5] *J. B.* 1862. 392.

Setzt man dem zu entwässernden Alkohol aufser dem meist verwendeten ialk nach einigem Stehen noch eine kleine Menge Ätzbaryt zu, so kann nan an der eintretenden Gelbfärbung schon beim weiteren Stehen in der iälte erkennen, dafs der Punkt der völligen Entwässerung des Alkohols ein-,etreten ist.

Natrium und Natriumamalgam eignen sich nicht zum Entwässern, weil ie Destillate sich nach MENDELEJEFF[1] als natrium- und quecksilberhaltig rweisen.

Die Menge Kalk, welche zur Entwässerung von Alkohol in die Glas-olben gegeben werden mufs, ist nach dem Abdestillieren des absolut ge-'ordenen, infolge ihres Zerfalls erfahrungsgemäfs so schwer aus diesen wieder u entfernen, dafs der gröfste Teil von ihnen hierbei zerbricht. Verfasser ermeidet diesen Übelstand im Anschlufs an die Untersuchungen von SQUIBBS[2] ı folgender Weise. Aus diesen geht hervor, dafs sich Alkohol nach keiner lethode im Laboratorium so vollständig entwässern läfst, wie es im grofsen rreicht wird, wo er langsam durch gebrannten Kalk in der Kälte filtriert. in so hergestellter Alkohol hat nach SQUIBBS ein ge-ingeres spezifisches Gewicht, als jemals nach einer anderen lethode erreicht werden konnte.

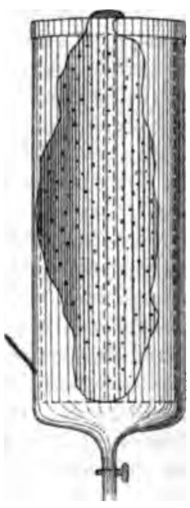


Fig. 71. Apparat zur Herstellung von absolutem Alkohol.

Ein cylindrisches, mehr hohes als weites Gefäfs von a. 20 l Inhalt, das unten mit einem Hahn versehen ist, nthält einen siebartig durchlöcherten Einsatz von fast ;leicher Höhe wie der Cylinder. In der Mitte des Ein-atzes ist noch ein Rohr fast von der Höhe des Apparats efestigt. Nachdem er mit Ätzkalk gefüllt, wird auf diesen o viel Alkohol, als Platz hat, gegossen, den man nach -14 Tagen durch den unteren Hahn als absolut abzapft.)erselbe Kalk kann zu 3—4 Operationen dienen, indem edesmal von ihm, der etwas zusammensinkt, nachgefüllt rird. Den feinen Kalkschlamm, der den Hahn verstopft, töfst man mittels eines durch das Mittelrohr geführten)rahtes hinunter, wenn man dem Apparat absoluten Alkohol ntnehmen will. Der ganze Apparat wird an der Wand ufgehängt. Am besten hält man ihn stets mit Kalk und Alkohol gefüllt; die Entleerung des verbrauchten Kalkes rird durch Herausheben des Einsatzes, der zu dem Zwecke nit einem Handgriff versehen ist, bewirkt. Der Apparat ewährt sich nunmehr seit 12 Jahren, und hat bisher auch teine Reparatur erfordert.

Alkohol löst aufserordentlich wenig Kalk. SMITH[3] giebt an, dafs 50 ccm rom Kalkbodensatz abgeheberter Alkohol nach dem Filtrieren weniger als),0005 g Rückstand lassen, so dafs Filtrieren des auf obige Art dargestellten Alkohols zu seiner Reinigung für viele Zwecke, z. B. zum Einlegen von Prä-paraten für medizinische Zwecke genügen wird. Destilliert man ihn, so zeigt r über 99,9%.

Vor einigen Jahren haben nun WISLICENUS und KAUFMANN[4] im Alu-

[1] *Z. Ch.* 1865. 260. — [2] *Z. A.* 1887. 94. — [3] *Ar.* 1876. 356. — [4] *B.* 28. 1325.

miniumamalgam ein neues Mittel zur völligen Entwässerung des Alkohols aufgefunden. Das Aluminiumamalgam ist von ihnen als ein Reduktionsmittel mit ganz besonderen Eigenschaften erkannt worden, worüber wir Ausführliches im Abschnitt „Reduzieren" finden. Bei dieser Gelegenheit entdeckten sie auch seine Brauchbarkeit für diesen Zweck.

Die Bereitung des Amalgams nimmt nur wenige Minuten in Anspruch und erfolgt nach ihnen so: Entölte Aluminiumspäne werden mit Natronlauge bis zu starker Wasserstoffentwickelung angeätzt und einmal mit Wasser oberflächlich abgespült. Auf das angeätzte, noch schwach mit Natronlauge benetzte Metall läfst man nun eine etwa $^1/_2$ prozentige Sublimatlösung ca. 1—2 Minuten lang einwirken. Diese gesamten Operationen wiederholt man in Kürze, um dadurch zunächst den nun auftretenden schwarzen Schlamm zu entfernen, spült dann gut und schnell nach einander mit Wasser, Alkohol und Äther ab und bewahrt, wenn nötig die präparierte Masse unter leicht siedendem Petroläther auf. Die letzten Spuren von Wasser haften sehr fest daran und diese können nach kurzer Zeit eine so heftige Reaktion bewirken, dafs der Petroläther ins Sieden gerät.

Mit Alkohol reagiert das in seinem Verhalten gegen Wasser den Alkalimetallen ähnliche, auf diesem Wege „aktivierte" Aluminium absolut nicht, wohl aber schon mit geringsten Spuren in Alkohol enthaltenen Wassers. Der sogenannte absolute Alkohol giebt noch reichliche Wasserstoffentwickelung mit ihm. Infolgedessen ist amalgamiertes Aluminium ein ebenso elegantes Mittel zur vollständigen Entwässerung des Alkohols, wie Natrium es für Äther ist.

Im Anschlufs daran mag bemerkt werden, dafs selbst derartig getrockneter und hernach destillierter Alkohol, auch wenn er frei von Wasser, deswegen doch nicht absolut rein ist. Denn mit ihm hergestellte alkoholische Kalilauge färbt sich allmählich braun, während gut gereinigter Alkohol diese Eigenschaft nicht zeigt. Nach WALLER[1] kommt man zu diesem folgender Art: Man schüttelt den zu reinigenden absoluten Alkohol mit gepulvertem Kaliumpermanganat, bis er eine deutliche Färbung annimmt, und läfst einige Stunden stehen, bis sich das Permanganat zersetzt und braunes Manganoxyd abgeschieden hat. Hierauf wird ein wenig gefälltes Calciumkarbonat zugegeben, und er aus einem mit einem Kolonnenapparat versehenen Kolben so destilliert, dafs etwa 50 ccm in 20 Minuten übergehen. Von dem Destillat kocht man wiederholt 10 ccm mit 1 ccm starker sirupöser Kalilauge und läfst sodann 20 Minuten stehen. Tritt keine Gelbfärbung mehr ein, so wird der weiter übergehende Alkohol zum Gebrauche aufgefangen, wobei man indes nicht bis zur völligen Trockne destilliert.

Der so gereinigte Alkohol ist völlig neutral und als Lösungsmittel für kaustische Alkalien oder Silbernitrat sehr geeignet. Die Lösungen bleiben selbst nach dem Kochen oder unbegrenzt langem Stehen so farblos wie destilliertes Wasser, wie des Verfassers Versuche bestätigen.

Nebenbei sei bemerkt, dafs nach VINCENT und DELACHANEL[2] der oben erwähnte Ätzbaryt nicht für das Entwässern aller Alkohole geeignet ist. Allylalkohol giebt damit die Verbindung 2 $C_3H_6O \cdot BaO$. HÜBNER und LELLMANN verfuhren deshalb so,

[1] *Ch. Z.* 1890. 23. — [2] *Cr.* 90. 1360.

dafs sie diesen mit dem drei- bis vierfachen Volumen Chloroform verdünnten und nunmehr mit Chlorcalcium trockneten (?).

Schon RAIMUNDUS LULLUS hat übrigens Alkohol mit Pottasche zu entwässern gesucht, ein Mittel, das aber für Alkohole zu schwach ist. So hat TORNÖE[1] gezeigt, dafs wässriger Allylalkohol, der so lange mit geglühter Pottasche in Berührung gewesen ist, bis ihm diese kein Wasser mehr entzieht, doch noch verhältnismäfsig viel von ihm enthält.

Das Arbeiten mit Äthylalkohol wird sich im allgemeinen ganz wie mit Wasser oder sonst einem Lösungsmittel gestalten. Man wird ihn auch mit Wasser gemischt verwenden, oder so verfahren, dafs man die betreffende Substanz in 96 $^0/_0$ Alkohol löst, eventuell filtriert, und dann zum Filtrat so viel fast siedendes Wasser setzt, bis sich eine Trübung zeigt, worauf man im Wasserbade, in welchem man die alkoholische Lösung erwärmte, erkalten läfst. Man thut nämlich stets gut, alkoholische Lösungen statt auf freiem Feuer im Wasserbade zu erwärmen. Auf dem Wasserbade dauert es wohl bedeutend länger, bis der Alkohol überhaupt ins Sieden gerät, aber über freiem Feuer riskiert man das Aufbrennen und den Verlust der Substanz.

Einzelne Körper sind in heifsem und selbst verdünntem kalten Alkohol ziemlich gleich löslich, im Wasser aber unlöslich. Man kann sie dann oft so krystallisiert gewinnen, dafs man die stark mit Wasser versetzte alkoholische Lösung auf dem Wasserbade eindampft, bis sie sich hier aus Mangel an Alkohol zu trüben beginnt, worauf man beim Erkalten Krystalle erhält. Manchmal darf nur Alkohol von ganz bestimmter Stärke angewandt werden. So krystallisiert nach KILIANI[2] das Digitonin mit gröfster Leichtigkeit aus 85prozentigem Alkohol, während es sich aus stärkerem nur amorph, aus schwächerem weniger vollständig und ebenfalls zumeist amorph abscheidet.

Sogar noch vorsichtiger scheint man nach HERZFELD[3] bei der Krystallisation der Maltose verfahren zu müssen. Sie geht nämlich weit leichter von statten, wenn man die Lösung in heifsem 80—85 $^0/_0$igem Alkohol einige Zeit in der Kälte im verschlossenem Gefäfs stehen und dann erst den Alkohol verdunsten läfst. Es mag das daran liegen, dafs die Maltose beim Erhitzen in eine zerfliefsliche Hydratform übergeht, welche sich erst bei längerem Stehen in der Kälte wieder in ihr Anhydrid verwandelt.

Beim choleinsauren Barium liegt, wie MYLIUS[4] gefunden, der merkwürdige Fall vor, dafs es in absolutem Alkohol sowie in Wasser unlöslich ist, sich in verdünntem Alkohol aber mit grofser Leichtigkeit löst.

Manche organisch sauren Natriumsalze sind nur so krystallisiert zu erhalten, dafs man sie in absolutem Alkohol löst und die Lösung mit Äther fällt, worauf der Niederschlag im Laufe mehrerer Tage krystallinisch wird. Auf diese Art kommt man z. B., wie PLATNER[5] zuerst gefunden, zur sogenannten krystallisierten Galle, bekanntlich ein Gemisch von tauro- und glycocholsaurem Natrium.

Auch mit Hilfe eines Gemisches von Wasser, Alkohol und Äther kann man viele Körper, die sich gern amorph ausscheiden, krystallisiert erhalten, eine Methode, die weniger in Benutzung ist, als sie es verdient. PARTHEIL[6] z. B. stellte das bromwasserstoffsaure Cytisin aus der konzentrierten wässrigen Lösung der Base durch Neutralisieren mit 25 prozentiger

---

[1] *B.* 24. 2671. — [2] *B.* 24. 339 u. *Ar.* 1893. 461. — [3] *B.* 12. 2120.
[4] *B.* 20. 1970. — [5] *J. pr. Ch.* 11. 129. — [6] *B.* 24. 636.

Bromwasserstoffsäure dar, und erhielt es aus dieser Flüssigkeit in Krystallen durch Zugabe von absolutem Alkohol und Überschichten mit Äther. Fügt man nach BAYER[1] zu einer alkoholischen Lösung von Cholalsäure Wasser bis zur bleibenden Trübung und gießt noch etwas Äther darauf, so krystallisiert sie in Drusen aus.

Es kommt auch vor, daſs angesäuerter Alkohol dem neutralen vorzuziehen ist. Man bedient sich für diesen Zweck einiger Tropfen Eisessig u. s. w. So galt das Koffeinsulfat für eine schwer darstellbare Verbindung, bis BIEDERMANN[2] fand, daſs die Gewinnung dieses Salzes in krystallisierter Form mit überraschender Leichtigkeit gelingt, wenn man das Alkaloid in etwa der zehnfachen Menge heiſsen Alkohols, welcher mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt ist, auflöst und hernach die Lösung längere Zeit an einem kühlen Orte stehen läſst.

Ebenso findet ammoniakhaltiger Alkohol Verwendung, so ist er nach HOFMEISTER[3] das beste Mittel zum Umkrystallisieren vieler Amidosäuren wie das Leucins (Amidocapronsäure) Tyrosins (Amidohydroparacumarsäure). Doch wird man bei starken Amidosäuren leicht Ammoniumsalze erhalten können.

Nach NENCKI[4] kann das Parahämoglobin nur so in Krystallen erhalten werden, daſs man es mit absolutem Alkohol, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt ist, in einer verschlossenen Flasche schüttelt und dann die Lösung in eine flache Schale filtriert, so daſs Alkohol und Ammoniak sich rasch verflüchtigen können. Es setzt sich dann am Boden ein Teil des Parahämoglobins als schwerer krystallinischer Niederschlag ab, während der Rest durch Berührung mit Luft zu Eiweiſs und Hämatin oxydiert wird.

Selten esterifizieren sich organische Säuren bereits teilweise beim Kochen mit Alkohol. Als Gewinnungsmethode für Ester kommt das nicht viel in Betracht, nur stöſst man manchmal auf diese Erscheinung beim Umkrystallisieren von Säuren aus ihm. So verschwinden z. B. scheinbar sehr groſse Quantitäten Cholalsäure in den alkoholischen Mutterlaugen, die man reichlich bei ihrem Umkrystallisieren erhält. Sie gehen eben in den nicht mehr auskrystallisierenden Äthylester über, wie Verfasser[5] gezeigt hat. Trifft man auf Säuren mit derartigen Eigenschaften, so verwendet man zum Umkrystallisieren Aceton, Benzol u. s. w., womit dieser Übelstand fortfällt. Es giebt namentlich zu groſsen Irrtümern bei Elementaranalysen Veranlassung, wenn der Ester hernach mit der Säure zusammen auskrystallisiert, wodurch deren Kohlenstoffgehalt zu hoch gefunden werden muſs, was wieder zur Berechnung falscher Formeln für die analysierten Säuren führt, wie es z. B. bei der Dehydrocholsäure[6] vorgekommen ist. Die Beimischung von etwas Ester zur Säure nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erkennt man daran, daſs das Wiederauskrystallisierte, obgleich es eine reine Säure sein soll, sich nicht mehr vollständig in Natriumkarbonatlösung löst.

GRAHAM hat zuerst beobachtet, daſs Krystalle nicht nur Krystallwasser, sondern auch Krystallalkohol einschlieſsen können. Im Laufe der Zeit hat man dann weiter gefunden, daſs so ziemlich jedes Krystallisationsmittel mit in die sich aus ihm ausscheidenden Krystalle in molekularer Menge eintreten

[1] *Z.* 3. 303. — [2] *Ar.* 1883. 181. — [3] *Ann.* 189. 16. — [4] *A. Pth.* 20. 338.
[5] *Z.* 16. 497. — [6] *B.* 25. 805 und *B.* 14. 72.

n. Beim Äther haben wir bereits solche Fälle kennen gelernt, die sich bei weiter zu besprechenden Krystallisationsmitteln sehr häufen werden. So ig das heute auffällig erscheint, so grofs war das Aufsehen bei den Zeitossen GRAHAMS, die die Beobachtung zum Teil sogar anfangs für falsch lärten. Es kommen aber nicht nur Krystalle mit Krystallalkohol vor, z. B. die Cholalsäure $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_6O$, sondern HESSE hat in einem benalkaloid des Chinins, dem Conchairamin[1] $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O + C_2H_6O$, en Körper aufgefunden, welcher ein Molekül Krystallalkohol und ein olekül Krystallwasser gleichzeitig einschliefst. LIEBERMANN und CYBULSKI[2] nden andererseits, dafs Hygrinsäure auch aus Äther-Alkohol umkrystallisiert, Molekül Krystallwasser behält, ja letzteres leicht aus der Luft wieder fnimmt.

Nach WYROBOW[3] krystallisirt das bromwasserstoffsaure Cinchonidin aus solutem Alkohol in der Zusammensetzung $C_{19}H_{22}N_2O.HBr + {}^1/_3 H_2O + {}_1C_2H_6O$ aus, kommen also in diesen aus absolutem Alkohol erhaltenen rystallen auf je 12 Moleküle Salz 4 Moleküle Wasser und 3 Moleküle Äthylkohol. Aber vielleicht läfst sich das auch ganz auf Alkohol berechnen, da ch $^1/_3$ Molekül H_2O gleich 6 ziemlich genau gleich $^1/_8$ Molekül C_2H_6O 6) ist.

Methylalkohol kann natürlich ebenfalls zum Umkrystallisieren vieler ubstanzen dienen. ERDMANN[4] benutzte zum Umkrystallisieren von Nitrotadichlornaphtalin ein Gemisch von Methylalkohol und Glycerin, nachdem m dessen Trennung von seinen Isomeren aus anderen Lösungsmitteln nicht elingen wollte.

Auch Methylalkohol tritt wie Äthylalkohol in Krystalle ein, und so rhielt WYROBOW Krystalle von bromwasserstoffsaurem Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O.HBr + CH_3.OH$, welche 1 Molekül Methylalkohol einschlossen. Auch as salzsaure Salz[5] des Narceïns krystallisiert mit einem Molekül Methylkohol $C_{23}H_{27}NO_8.HCl + CH_3.OH$.

Auch Allylalkohol verhält sich dementsprechend, so krystallisiert holalsäure[6] $C_{24}H_{40}O_5 + C_3H_6O$ mit einem Molekül von ihm.

Amylalkohol (s. auch S. 12) ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für ust kaum krystallisiert zu erhaltende Verbindungen. So löste NIEMENWSKY[7] das in allem schwer lösliche m-Methyl-o-Uramidobenzoyl in ihm, rauf es beim Erkalten in Nadeln wieder ausfiel.

Nach NENCKI[8] krystallisiert das aus den roten Blutkörperchen darstellte salzsaure Hämin mit einem Molekül Krystall-Amylalkohol ($C_{32}H_{31}ClN_4O_3$) + $C_5H_{12}O$, während die Krystalle nach KÜSTER[9] nur halb so viel Amylohol einschliefsen.

Benzol. Chloroform. Eisessig.

Wie LIEBERMANN und SEYEWETZ[10] gezeigt haben, enthält das Handelszol (Siedepunkt 80—82°) etwa 0,2 bis 0,3 % Schwefelkohlenstoff, welcher m Arbeiten mit gewissen Substanzen recht bedenkliche Nebenreaktionen

[1] *Ann.* 225. 247. — [2] *B.* 28. 581. — [3] *Ann. Ch. Ph.* (7) 1. 45. — [4] *Ann.* 275. 258. [5] *D. R.-P.* 71797. — [6] *B.* 19. 373. — [7] *J. pr. Ch.* 148. 22. — [8] *A. Pth.* 20. 328. [9] *B.* 27. 573. — [10] *B.* 24. 788.

bedingen kann. Man entfernt ihn wohl am besten durch Abdestillieren des mit gesättigter alkoholischer Kalilauge gut durchgeschüttelten Benzols, welche jenen in das nicht flüchtige xanthogensaure Kalium überführt.

Nach HALLER und MICHEL[1] soll man das Benzol zur Entfernung des Thiophens mit 0,5—1 % Aluminiumchlorid erhitzen, es dann mit Soda waschen und destillieren. So gereinigtes Benzol giebt nicht die sogenannte Isatinreaktion, auch tritt beim Erhitzen mit Schwefelsäure keine Schwärzung ein.

Das Benzol vermag als Krystallbenzol in Verbindungen einzutreten und kann in diesen sehr fest gebunden sein. So fand THRULAR,[2] dafs Thio-p-tolylharnstoff seine 3 Moleküle Krystallbenzol noch nach vierstündigem Erhitzen auf 100—110° nicht ganz verloren hatte. LIEBERMANN und LIMPACH[3] hatten ψ-Tropin aus Benzol umkrystallisiert und suchten durch Erwärmen auf 70° einen etwaigen Krystallbenzolgehalt zu ermitteln. Da aber das Gewicht infolge fortgesetzter Verflüchtigung von ψ-Tropin überhaupt nicht konstant wurde, überzeugten sie sich schliefslich von der Abwesenheit des Krystallbenzols durch eine an frischen Krystallen vorgenommene Stickstoffbestimmung. KISHNER[4] teilt mit, dafs Triphenylmethan Benzol derartig bindet, dass es dieses aus einer erwärmten Lösung, die etwas Benzol enthält, beim Auskrystallisieren völlig fortnimmt, was er dann weiter dazu benutzte, um aus Hexahydrobenzol die letzten Anteile Benzol zu entfernen.

Die grofse Ähnlichkeit zwischen Benzol und Thiophen veranlafste LIEBERMANN[5] Triphenylmethan $CH(C_6H_5)_3$ und ähnliche Körper auch aus letzterem umzukrystallisieren. Die Triphenylmethankrystalle $CH.(C_6H_5)_3 + C_4H_4S$ schliefsen dann ein Molekül von ihm als Krystallthiophen ein. Sie verwittern bald an der Luft.

Vom Chloroform wäre zu erwähnen, dafs das Handelschloroform öfters etwas Alkohol enthält. Um es von ihm zu befreien, schüttelt man es entweder mit Wasser, oder läfst es längere Zeit mit Chlorcalcium stehen, das dann den Alkohol bindet und zugleich entwässernd wirkt.

Krystallchloroform gehört zu den nicht seltenen Erscheinungen. Aber Chloroform ist wohl bis jetzt die einzige Flüssigkeit, die man, in Form von Krystallchloroform in den chemisch reinen Zustand übergeführt hat, welches Verfahren selbst technisch verwertbar ist. Die von ANSCHÜTZ[6] herrührende Methode beruht darauf, dafs das Salicylid mit dem Chloroform als $C_{32}H_{34}O + 2CHCl_3$ auskrystallisiert. Da nun keine der Verunreinigungen des Chloroforms in die Krystalle, die 33,24 Proz. Chloroform enthalten, mit übergeht, ist es, wenn man es hernach aus ihnen abdestilliert, sogleich chemisch rein.

Dieser Weg mag auch zur absoluten Reinigung anderer nur flüssig zu erhaltender Verbindungen dienen können; eine Methode, die vielleicht eine grofse Zukunft hat. Selbst der gewöhnlicher Äther ist noch nie in einem so reinen Zustande erhalten worden, wie es auf diesem Wege möglich sein mufs. Namentlich für die Bestimmung der physikalischen Konstanten könnte sich wohl solcher Äther wertvoll erweisen.

Von weiteren Krystallchloroform enthaltenden Verbindungen seien folgende angeführt:

Das Triazin des Benzols[7] von der Formel $C_{27}H_{18}N_6$ krystallisiert

---

[1] *B. Par.* 3. 15. 390. — [2] *B.* 20. 669. — [3] *B.* 25. 927. — [4] *B.* 24. *R.* 559.
[5] *B.* 26. 853. — [6] *Ann.* 273. 77. und *D. R.-P.* 70614. — [7] *B.* 20. 325.

einem Molekül, das Colchicin[1] mit 2 Mol. und das Leukoditoluylen-
noxalin[2] mit 1 Mol. Chloroform, welches aus dieser letzteren Verbindung
t bei 140° völlig entweicht. SCHMIDT[3] fand es im Berberinchloroform
$_{}H_{17}NO_4CHCl_3$ so fest gebunden, daſs er zweifelt, ob in diesem Körper
e durch einfache Addition entstandene, die Komponenten noch als solche
haltende, Molekularverbindung vorliegt. Wie er später[4] fand, vermag denn
ch wirklich diese Verbindung, wenn man sie in heiſsem Chloroform
t, noch ein weiteres Molekül Chloroform als normales Krystallchloroform
$_0H_{17}NO_4CHCl_3 + CHCl_3$ aufzunehmen.

Merkwürdig ist, daſs nach OUDEMANS[5] im Gegensatz zu fast allen
nstigen Erfahrungen Cinchonin in einem Gemisch von Alkohol und Chloro-
rm löslicher ist, als in jedem von ihnen allein.

Lässt sich der Gehalt an Krystallchloroform nicht durch den Gewichts-
rlust bestimmen, den die Krystalle beim Erwärmen auf genügend hohe
emperatur erleiden, weil sich die Substanz bei selbst dieser schon zersetzt, und so
n konstantes Gewicht des Rückstandes nicht zu erreichen ist, so wird man wie
CHMIEDEBERG[6] verfahren. Er kam so zu seinem Ziele, daſs er das Krystall-
hloroform von Colchicinkrystallen mit einem Dampfstrom aus der Base
us- und in eine Röhre über glühenden chlorfreien Ätzkalk trieb, worauf er
ernach in diesem den Chlorgehalt bestimmte.

Hat man Körper aus Eisessig oder Essigsäure umkristallisiert, so
efreit man die Krystalle von den letzten Resten des anhaftenden Lösungs-
nittels, indem man sie in einem Trockenrohr bei 100° im Luftstrom trocknet,
der im Vakuum neben Natronkalk[7] stehen läſst; aber es genügt auch, den
Eisessig im nichtevakuierten Exsiccator neben Kalihydrat[8] verdunsten zu
assen. Krystallessigsäure fand LATSCHINOFF[9] bei der Choleinsäure
$C_{24}H_{40}O_4 + C_2H_4O_2$. Auch Häminkrystalle sollen sie einschlieſsen können.[10]

Naphtalin. Nitrobenzol. Petroläther.

Das Naphtalin hat WITT zum Umkrystallisieren des sonst nicht
ystallisiert zu erhaltenden $\alpha\beta$-Naphtazins benutzt. Er löste dieses im
denden Kohlenwasserstoff und kochte den erkalteten Kuchen mit Alkohol
s, worauf das Azin krystallisiert zurückblieb. Auch in einem Patent[11] wird
eziell mitgeteilt, daſs das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer
liche Nitroalizarinblau sich aus Naphtalin umkrystallisieren läſst.

Nitrobenzol diente GABRIEL[12] als Krystallisationsmittel für Nitroäthin-
htalid, das aus diesem in derben Nadeln anschieſst, und GRÄBE und
ILIPS[13] krystallisierten aus ihm, für sich allein oder gemischt mit Eisessig,
en Teil der Farbstoffe um, die bei der fortschreitenden Hydroxylierung
Alizarins, wenn dieses mit Schwefelsäure erhitzt wird (siehe im Abschnitt
xydation"), erhalten werden.

---

[1] *M. Ch.* 7. 571. — [2] *B.* 19. 776. — [3] *Ar.* 1887. 147. — [4] *Ar.* 1890. 625.
[5] *Ann.* 166. 74. — [6] *Dissert.* Dorpat 1866. S. 19. — [7] *Ann.* 228. 303.
[8] *B.* 14. 1867. — [9] *B.* 20. 1046. — [10] *A. Pth.* 20. 328. — [11] *D. R.-P.* 59190.
[12] *B.* 19. 837. — [13] *B.* 24. 2298.

Als Petroläther wird man am besten diejenigen Fraktionen des Handelsproduktes verwenden, welche im Wasserbade bei 60—70° überdestillieren.[1] WISLICENUS[2] nennt die nach oft wiederholtem Rektifizieren zwischen 33° und 39° vollkommen übergehenden Anteile des Petroläthers Petrolpentane, die zwischen 60° und 69° erhaltenen Petrolhexane.

Auch im Petroläther enthaltene Verunreinigungen können für Krystallisationen sehr schädlich sein, wie die Mitteilungen von NÖLTING und SCHWARZ[3] ergeben, welche rohes Trichinylmethan in möglichst wenig Benzol lösten und die Lösung mit unter 100° siedendem Ligroin versetzten. Sie mufsten aber ein Ligroin anwenden, das sie durch Behandeln mit Schwefelsäure und Destillieren gereinigt hatten, da sie mit dem käuflichen Produkt nur Schmieren erhielten. Sobald der durch den Petroläther, den sie portionsweise zusetzten, hervorgerufene Niederschlag nicht mehr harzig erschien, filtrierten sie, setzten noch ein wenig weiteres Ligroin hinzu und liefsen im Vakuum neben Paraffin und Schwefelsäure krystallisieren.

Petroläther von verschiedenen Siedepunkten haben aber ein recht verschiedenes Lösungsvermögen, so teilen TIEMANN und KRÜGER[4] mit, dafs Dimethylhomophtalimid nur aus Petroläther vom Siedepunkte 60—80° umkrystallisiert werden kann, während es im niedriger siedenden Ligroin unlöslich ist. Wahrscheinlich wird die lösende Kraft des Petroläthers ganz allgemein mit zunehmendem Siedepunkte steigen. Löst doch auch Toluol fast alles besser als Benzol, und in der Beziehung werden wohl die Homologieverhältnisse bei aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen von gleichem Einflusse sein.

Phenol, welches ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Stoffe ist, und gewifs viel zu wenig für Krystallisationszwecke verwendet wird, hat z. B. WITT[5] in folgender Weise verwandt, um Eurhodol, welches in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich ist, krystallisiert zu erhalten. Er löste das Chlorhydrat der Base in Phenol und versetzte die auf 100° abgekühlte Lösung mit siedendem Alkohol, dem ganz wenig Anilin zugefügt war. Das Anilin sättigte die vorhandene Salzsäure ab, und es begann die Ausscheidung von in Nadeln krystallisierendem Eurhodol. Wir treffen hier zum ersten Male auf die Verwendung einer organischen Base an Stelle von Ammoniak, Kali oder Natron, deren Anwendung noch gegenwärtig in solchen Fällen fast die allein übliche ist. Ausführliches über den Vorteil, den die Benutzung solcher organischen Basen haben kann, finden wir später im Abschnitt „Darstellung von Salzen“.

Phenol vermag sich als Krystallphenol mit auszuscheiden, dies ist z. B. beim Harnstoff[6] und bei der Cholalsäure[7] beobachtet. Beim Nitrosodimetylanilin[8] kommt auf 2 Mol. der Nitrosoverbindung 1 Mol. Krystallphenol, welches beim längeren Erhitzen auf 70° bereits völlig entweicht, und Hexamethylenamin[9] krystallisiert mit 3 Mol. Phenol $C_6H_{12}N_4 + 3C_6H_5.OH$.

Das den Krystallen nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge anhängende Phenol entfernt man durch Waschen mit Alkohol.

---

[1] *B.* 23. 142. — [2] *Ann.* 272. 19. — [3] *B.* 24. 1606. — [4] *B.* 26. 2687.
[5] *B.* 19. 2791. — [6] *Ar.* 1886. 625. — [7] *B.* 20. 3278. — [8] *B.* 8. 618.
[9] *Ann.* 272. 280.

Pyridin. Schwefelkohlenstoff. Toluol.

Pyridin ist nach Böttiger[1] ein besonders für die Klasse der gechlorten Benzidin- und Tolidinderivate, welche in den sonstigen Lösungsmitteln kaum löslich sind, geeignetes Krystallisationsmittel.

Schwefelkohlenstoff ist ein in sehr vielen Fällen brauchbares Krystallisationsmittel.

Arctowski,[2] der die verschiedenen Reinigungsmethoden, die für Schwefelkohlenstoff in Vorschlag gekommen sind, geprüft hat, hat sich schliefslich nur noch der Methode Sidot[3] bedient. Sie besteht einfach darin, dafs man den Schwefelkohlenstoff gründlich mit Quecksilber durchschüttelt und hernach destilliert. Hat man sorgfältig durchgeschüttelt und destilliert, so erhält man leicht ein Produkt von absoluter Reinheit. Dabei ist es vorteilhaft, nur geringe Quantitäten Flüssigkeit bei Gegenwart ziemlich beträchtlicher Quecksilbermengen in einer nur zur Hälfte angefüllten Flasche zu schütteln. Diese Operation mufs so lange fortgesetzt werden, bis aller starkätherische Geruch verschwunden ist. Dann dekantiert man und unterwirft die trübe Flüssigkeit einer langsamen Destillation. Das so erhaltene Produkt kann nicht längere Zeit in gröfseren Mengen, sogar über Quecksilber und vor Luft und Licht geschützt aufbewahrt werden. Stets treten wieder Zersetzungen auf. Deshalb ist es vorzuziehen, das Präparat bei Bedarf stets frisch darzustellen.

Hinsichtlich des Toluols, das, wie schon auf vorangehender Seite erwähnt war, so sehr vieles löst, ist zu bemerken, dafs nach Staedel[4] selbst das reinste käufliche Produkt manchmal zu Schmierenbildung Veranlassung giebt. Diese unangenehme Nebeneigenschaft verliert es, wenn man es vor der Benutzung einige Male mit konzentrierter Salzsäure, und dann auch noch einige Male mit wenig konzentrierter Schwefelsäure schüttelt, hierauf mit Wasser wäscht, trocknet und destilliert. Durch diese Behandlung wird es nämlich von einem Gehalt an Pyrrol und Thiotolen befreit.

Von den selteneren Lösungsmitteln wollen wir noch folgende besprechen:

Ameisensäure. Äthylbenzoat. Epichlorhydrin. Schweflige Säure.

Wenn auch Ameisensäure selbst nicht viel benutzt wird, so kommt doch neuerdings das Gemisch von Ameisensäure und Essigsäure mehr und mehr in Aufnahme. Ameisensäure allein und zwar konzentrierte vom spez. Gew. 1,2 ist aber z. B. nach Ashan[5] das einzige Mittel, um Bromhexahydrobenzoësäure krystallisiert zu erhalten. Auch bewährt sie sich nach ihm besonders bei anderen mono- und dibromierten ähnlichen Säuren.

Ein Gemisch gleicher Teile Eisessig und konzentrierter Ameisensäure dient z. B. zum Umkrystallisieren des Tetrabromids der p-Methylendihydrobenzoësäure.

[1] *Dissertat.* Jena. 1891. — [2] *Zeitschr. f. anorg. Ch.* 6. 257. — [3] *Cr.* 69. 1303.
[4] *Ann.* 283. 165. — [5] *Ann.* 271. 266.

Äthylbenzoat diente WILL[1] zum Umkrystallisieren seines δ-
tronaphtalins, welches in sonstigen organischen Lösungsmitteln kaum
ist, und außerdem nur noch aus höchst konzentrierter Salpetersäu
krystallisiert werden kann.

GABRIEL[2] krystallisierte Nitronaphtacenchinon aus Äthylbenzoat
Äthylbenzoat ist aber nicht immer indifferent genug gegen das
krystallisierende. So beobachteten KEHRMANN und BÜRGIN,[3] daß
allgemeine Eigenschaft der Monalkylfluorindine ist, beim Kochen m
zoësäureester mehr oder weniger rasch in Benzoylderivate verwandelt zu
während sich Diphenylfluorindin aus diesem Lösungsmittel unveränd
krystallisieren läßt.

Epichlorhydrin[4] löst Schießbaumwolle in beliebigen Mengen l
was andere Krystallisationsmittel doch kaum thun. Vielleicht ist si
als Lösungsmittel für sonstige Salpetergsäureester aliphatischer mehr
Alkohole verwendbar.

PAWLEWSKI[5] diente es zum Umkrystallisieren von Paradinitrodiaz
benzol, welche Verbindung es sehr leicht löst.

Schweflige Säure.

Wenn wir hier zum Schlusse der Besprechung einzelner für die
der Krystallisation geeigneter Lösungsmittel grade auf die flüssige sc
Säure näher eingehen, so hat das seinen Grund im Folgendem:

Das vorliegende Werk stellt sich doch nicht die Aufgabe, ein
richtsbuch für Anfänger zur Ausübung einiger Übungsaufgaben zu sein
geeignete sehr bequeme Zusammenstellungen sind ja von anderen Seite
fach geliefert worden. In ihm handelt es sich stets, nicht grade um den e
bereits untersuchten Fall, sondern weit mehr darum, ob durch passer
wendung und namentlich durch eine entsprechende Abänderung, mit
spezielle Begabung des Einzelnen dann wieder uneingeschränkt eins
bereits Bekanntem fußend, ein Ziel leichter erreicht werden kann, a
der nach neuem strebende, ohne Kenntnis des auf dem betreffenden
bereits erreichten, immer wieder von vorne anzufangen hat. Den
nicht möglich, im gegebenen Falle erst aus der Litteratur etwaiges
bare aufsuchen zu wollen, zumal dieses Brauchbare sich oft in einer
findet, die in absolut keinem Zusammenhange mit der neuen Aufgab

Dazu kommt weiter, daß, worauf schon in der Vorrede hin
wurde, die Patentlitteratur in sehr vielen wissenschaftlichen Laboratorie
wärtig immer noch in sehr geringem Maße bekannt ist. Grade in i
aber vieles ausgezeichnete vorhanden sein. In den Fabriken wie
sich eine Menge chemischer Umsetzungen täglich, ja vielmals tägl
dazu im größten Maßstabe. Jahraus, jahrein sehen eine bedeutende
aufs beste vorgebildeter hochbegabter Chemiker Reaktionen vor sich
die der Verbesserung zugänglich scheinen, welche herauszufinden eine

---

[1] *B.* 28. 369. — [2] *B.* 31. 1278. — [3] *B.* 29. 1248. — [4] *Ch. Z.* 1897.
[5] *B.* 27. 1566.

lohnende Aufgabe ist. So finden wir dort denn auch manchesmal Mittel herangezogen, zu denen man im rein wissenschaftlichen Laboratorien, obgleich sie hernach auch für diese von grofsen Wert sein können, kaum greifen wird, da in ihnen Zeit und Kosten im grofsen Ganzen in den Hintergrund treten und jedenfalls nichts mafsgebendes sind. Verfolgt man aber die Entwicklung einer auf diesem Wege zur allmählichen Vervollkommnung gebrachten Arbeitsmethode an der Hand der auf sie bezüglichen Patente, so wird sie recht anregend wirken können. An vielen Stellen des Buches namentlich im speziellen Teil werden wir auf weitere derartige Fälle stofsen; hier, wo sich das erste Mal dazu Gelegenheit bietet, einen verhältnismässig recht einfachen Verlauf der praktischen Ausgestaltung einer Arbeitsmethode kennen zu lernen, sollte die Darlegung der Gründe, welche den Verfasser zur Aufnahme der historischen Entwicklung solcher einzelnen Methoden in ihrer ganzen zeitlichen Reihenfolge veranlafst haben, nicht übergangen werden. An sie wollen wir noch einige allgemeine Bemerkungen über Patentschutz schliefsen.

Die völlige chemische Reinigung einiger Gramme Anthracen macht bekanntlich im Laboratorium keine übermäfsigen Schwierigkeiten; anders in der Technik, wo es sich um Tausende von Kilo handelt, die hernach in Alizarin und neuerdings auch noch viele andere wertvolle Farbstoffe übergeführt werden. Die älteren dort üblich gewesenen Verfahren sind nicht genauer bekannt geworden, sie mögen von den aus den wissenschaftlichen Laboratorien übernommenen nicht viel abgewichen sein. Aufserdem hat ja jeder Fabrikant allen Grund, seine oft mit dem Aufwande grofser Mühe erkauften Erfahrungen für sich auszunutzen, ohne sie anderen bekannt zu geben, so lange ihm kein Patentschutz zur Seite steht oder die nachgesuchte Patentierung des Verfahrens einen solchen nicht erhoffen läfst. Andererseits erfahren wir vieles, was sonst in den Fabriken begraben geblieben wäre, grade aus diesen Patentschriften, die, wie man wohl sagen kann, indem sie dem Erfinder die Sorge der Geheimhaltung abnehmen, das Verfahren auf 15 Jahre zu einem öffentlichen Geheimnis machen, zu etwas jedermann Bekanntem, von dem er aber während dieser Jahre keinen den Erfinder in seinem Erwerbe schädigenden Gebrauch machen darf.

So schön das in der Theorie klingt, ein so wenig erhebendes Beispiel ist es nun in der Praxis zu sehen, wie oft sich Erfinder in ihrem Vertrauen auf den Staat, der erst nach strengster Vorprüfung ihnen ihr Patent erteilt hat, getäuscht sehen. Ein ziemlich bedeutender Teil nämlich der Patente, namentlich der Klassen 12 und 22, in denen sich die auf Chemie bezüglichen hauptsächlich finden, wird, sobald Geld an ihnen verdient wird, mit Erfolg angegriffen. Ist dieser Erfolg nicht eingetreten oder nicht zu erwarten, so kümmert sich auch kein Mensch weiter um sie.

Die Juristen sagen nun: Im Patentwesen, wie überall in der Jetztzeit mufs der Grundsatz gelten, dafs jeder das Recht hat zu arbeiten, was er will. Wenn daher der Staat einem einzelnen ein Privileg erteilt, durch das er andere an bestimmten Arbeiten hindert, so mufs das auch in jeder Beziehung für die Zeit, in der dieses Privileg gilt, gerechtfertigt sein. Was wird aber aus diesem theoretisch so unanfechtbaren Grundsatz unter der Herrschaft der gegenwärtig geltenden Patentgesetze? In sehr vielen Fällen werden den Patentinhabern die Früchte ihrer sauren Arbeit, die sie der Öffentlichkeit preisgegeben haben, im Vertrauen auf den Staat, dem sie für den Schutz eine jährliche Abgabe zahlen, gerade mit Hilfe des Staates weggenommen.

Jedem wird es richtig scheinen, dafs, wenn ein einzelner nach
er durch die betreffende Patenterteilung geschädigt ist, ihm vom Pat
der ebenso wie der Staat zur Zeit der Erteilung des Patentes von
nutzung nichts wufste, — sonst wäre es ja nie erteilt worden —
werden mufs, das Verfahren ohne Licenzabgabe weiter benutzen
Weshalb gilt aber gegenwärtig jede Privatperson, die ein Patent, we
mit dessen Ausarbeitung auch niemals befafst hat, mit Glück ange
umgestürzt hat, zugleich hernach als Staatsanwalt, d. h. wird als V
Gesamtheit angesehen, und weshalb darf dann jedermann sich die
niedergelegten Kenntnisse zu nutze machen. Weshalb durften also
lich Hunderte von Leuten sich, man hätte damals fast sagen mög
Schmeifsfliegen auf die Fabrikation von Glühstrümpfen werfen,
Erfinder die wildeste Konkurenz machen, die ohne die ziemlich spät
ären Erfolge des Patentes nie etwas von Cer und Thor gehört hätte
sich erst lange Jahre nach der Patenterteilung auf das Patent stürzte
sie sich nie gekümmert hatten, so lange es nicht einträglich schie
sie aber plötzlich ein zu Unrecht erteiltes Privileg sahen, als sein
nach vielen Jahren unter Daransetzung ganzer Vermögen ertragfähi
hatte. Wohl weifs ich, dafs die Verhältnisse grade bei diesem I
nach juristisch ganz anders gedreht worden sind, aber des Pudel
doch der hier skizzierte.

Dafs den Herren Juristen vor ihrem eigenen erwähnten Gru
Freiheit des Arbeitens in Bezug auf Patente allmählich selbst et
geworden ist, sehen wir nunmehr daraus, dafs sie früher die I
deutschen Reich die ganzen 15 Jahre ihrer Gültigkeit für ges
fechtbar erklärten, während sie das jetzt nur noch die ersten 5 Jahr
wonach z. B. das Glühstrumpfpatent zur Zeit der Einreichung d
keitsklagen überhaupt bereits unanfechtbar gewesen, und der Erfind
Ablauf des Patentes im Besitze seines Privilegs geblieben wäre. Bei
Zeit, die infolge der so strengen Vorprüfung bis zur Patenterteilu
für sich zu vergehen pflegt, will mir scheinen, dafs jetzt mancher E
besten thut, die ersten 5 Jahre seines Patentes mit scheinbar nutzlose
zu verbringen. Hat sich dann wegen der scheinbaren Wertlosigkeit Ni
dasselbe gestürzt, so kann er wenigstens nachher 10 Jahre in Ruhe d
seiner Intelligenz und seines Fleifses geniefsen.[1]

Wenn es sich nämlich nicht um Gedankenblitze handelt, die
bei den Röntgenstrahlen zur Erkenntnis von etwas führen, was au
Zusammenhange mit vorangegangenem steht, wird wohl in sehr vie
sobald Patente ihren Inhabern hohe Erträge abwerfen, es möglicl
Anschlufs an das Goethesche Wort:

> Wer kann was Dummes, wer was Kluges denken,
> Das nicht die Vorwelt schon gedacht.

irgend einen Zusammenhang des Neuen mit etwas in der chemischen
Vorangegangenem zu konstruieren, der dann einen juridisch genügen
zur Annullierung des Patentes abgiebt.

[1] Im Juli 1900 geschrieben.

Die Reinigung des Anthracens, um auf unser Thema zurückzukommen, i uns hier also Beispiel, wie viele Jahre selbst im Groſsbetriebe vergehen innen, ohne daſs ein zur Reinigung einer Substanz wirklich endgültig geeignetes rystallisationsmittel herausgefunden wird.

Das Rohanthracen, wie es sich nämlich direkt aus den hochsiedenden nteilen der Teeröle in festen krystallinischen Massen abscheidet:

```
       H     H     H
       |     |     |
       C     C     C
H—C  /   \ C /   \ C /   \  C—H
    |      |      |      |
H—C  \   / C \   / C \   /  C—H
       C     C     C
       |     |     |
       H     H     H
```

nthält noch eine groſse Anzahl fremdartiger Kohlenstoffverbindungen, die der Verarbeitung desselben zu Alizarin und verwandten Farbstoffen mehr oder weniger hinderlich sind. Ein Teil derselben kann ziemlich leicht durch Umrystallisieren aus Benzol, Benzin, Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln entfernt d. h. das Rohanthracen kann angereichert werden, insofern gewisse einer Begleiter in den erwähnten Mitteln leichter löslich sind als es selbst.

Dieser Weg der Anreicherung führt aber nur unter recht namhaften Verusten zur Gewinnung eines wirklich hochprozentigen Anthracens. Noch chlimmer ist, daſs in solchem Anthracen der lästige Begleiter derselben, las Carbazol,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \!\!> NH$$

verbleibt, weil dasselbe in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ebenso schwer wie das Anthracen selbst löslich ist. Um das Carbazol zu entfernen, verfuhr nan am sichersten so, daſs man das Rohanthracen über Ätzkali destillierte, wobei es an letzteres gebunden zurückbleibt, indem es als Imid mit diesem zu einem Kaliumsalz zusammentritt. Diese Entfernung des Carbazol war ein echt unbequemes und kostspieliges Verfahren. Daher erschien grade das Aufsuchen eines Krystallisationsmittels, in dem namentlich das Carbazol gelöst blieb, während das Anthracen sich wieder ausschied, eine sehr lohnende Aufgabe. Remy und Erhart[1] haben geglaubt, in der Ölsäure einem gewiſs schon ungewöhnlichen Mittel das entsprechende Lösungsmittel gefunden zu haben.

Sie reinigen das Anthracen mit Ölsäure folgender Art: 100 kg Rohanthracen werden in 150 kg Ölsäure, welche auf 110 bis 120° erwärmt wird, unter beständigem Rühren eingetragen, bis sich nahezu alles gelöst hat. Nach dem Wiedererkalten hat sich das vorhandene Anthracen in krystallinischer Form nebst relativ geringen Mengen verwandter Körper abgeschieden. Die Ölsäure, welche den gröſsten Teil der Verunreinigungen in Lösung hält, wird durch Filtrieren oder Centrifugieren und Pressen nahezu vollständig entfernt, und die Preſskuchen werden entweder durch Behandeln mit Alkali oder

[1] *D. R.-P.* 38417.

durch Extraktion mit Petroleum oder anderer geeigneter Flüssigkeite
den letzten Spuren anhängenden Öles befreit. Das in beiden Fällen l
bleibende gelblich, oder grünlich-weifse lockere Pulver ist das „gere
Anthracen".

Doch mufs die Leistung der Ölsäure keine übermäfsig befriedigen
wesen sein, denn bald danach sollte für den beabsichtigten Zweck ver
werden, dafs die sämtlichen Begleiter des Rohanthracens, einschli
Carbazol, in den Pyridin-, Chinolin- und Anilinbasen erheblich leichter l
sind, als das Anthracen selbst. Auf diese Art sollte es mittels eines ei
Löseprozefses gelingen, nicht nur das Anthracen sogleich sehr hochpro
zu bekommen, sondern es auch nahezu oder ganz frei von Carbazol
dessen Homologen zu gewinnen.

Man benutzt hierzu am besten die rohen Pyridinbasen, wie sie die
kohlenteerdestillation liefert, in folgender Art. In einen mit Rührwerl
sehenen Kessel, der im Wasser- oder Dampfbade erhitzt werden kann, w
1 Teil Rohanthracen und $1^1/_2$ bis 2 Teile dieser Basen eingetragen und
Umrühren erwärmt, bis alles gelöst ist. Nach dem Abkühlen der L
wird das auskrystallisierte Anthracen durch Absaugen, Pressen oder Schle
von der Mutterlauge getrennt. Ein Rohanthracen von 33 % ergab nach
Behandlung ein Anthracen von 82,5 % Reingehalt.[1]

1892[2] wurde dann gefunden, dafs zur Reinigung des Rohanth
sowie des technischen Anthrachinons mit Vorteil Schwefligsäureanhydri
gewendet werden kann. Damit kam ein bis dahin niemals als Kry
sationsmittel verwendetes Agens auf.

Während die Begleiter des Anthracens im Rohanthracen zum gr
Teile in flüssigem Schwefligsäureanhydrid löslich sind, wird das Antl
selbst von diesem Lösungsmittel nur in geringer Menge aufgenommen.

In analoger Weise werden durch die schweflige Säure die begleit
Körper im technischen Anthrachinon verhältnismäfsig leicht gelöst, d
Anthrachinon in kalter schwefliger Säure fast unlöslich ist.

Übergiefst man z. B. ein Rohanthracen von 30 % Gehalt an che
reinem Anthracen mit dem gleichen Gewichte flüssiger schwefliger Säur
filtriert, so geht fast die Hälfte des angewendeten Rohanthracens in L
Der Filtrationsrückstand ergiebt, nach dem Verdunsten der schwefligen
der Analyse unterworfen, aber einen Prozentgehalt von etwa 50 %
chemisch reinem Anthracen. Nachdem vom Filtrat die schweflige Säu
getrieben ist, bleibt ein Rückstand, welcher nur etwa 2 % Anthracen e

Weit günstiger gestalten sich aber die Verhältnisse bei Anwendung
gröfseren Überschusses an schwefliger Säure. Es geht in diesem Falle
viel mehr Anthracen in Lösung, dagegen steigert sich der Prozentgeha
gereinigten Anthracens, z. B. bei Anwendung der vierfachen Menge schw
Säure auf 70—80 % an chemisch reinem Anthracen.

Schon durch folgenden einfachen Versuch kann man sich von
stehendem und zugleich von der nicht allzu komplizierten Verwendur
schwefligen Säure auch im Laboratorium überzeugen.

Übergiefst man in einem gewöhnlichen Glaskolben z. B. 100 g
anthracen mit 400 g flüssigem Schwefeldioxyd, so kann man unter eine

[1] *D. R.-P.* 42053 (1887). — [2] *D. R.-P.* 68474.

zuge die Masse leicht etwas durcheinander schütteln und dann auf ein Saugfilter giefsen, da die schweflige Säure sich beim Verdampfen so stark abkühlt, dafs es längere Zeit dauert, bevor sich ein erheblicher Teil von ihr verflüchtigt. Die Flüssigkeit befindet sich unter diesen Umständen in einem gelinden Sieden und es erfordert weder besondere Schnelligkeit, noch entsteht sonst irgend eine Schwierigkeit in der Ausführung des Mischens, Anrührens und Filtrierens. Das gereinigte Anthracen bleibt auf dem Filter zurück, während sich in der Mutterlauge fast ausschliefslich Verunreinigungen befinden.

Im grofsen wird folgender Art gearbeitet: Die flüssige schweflige Säure wird aus den Cylindern von 500 bis 1000 kg Inhalt, wie sie der Handel liefert, in schmiedeeiserne Reservoire übergedrückt. In diesen aus Kesselblech genieteten Behältern steht die Säure bei Sommertemperatur unter 3 Athmosphären. Durch die Arbeitsweise der Wiedergewinnung steigt hernach der Druck auf 5 bis 6 Atmosphären.

Im Anfang der Operation werden 600 kg Rohanthracen durch ein Mannloch in einen mit Rührer versehenen Cylinder aus Schmiedeeisen gefüllt, nach dem Schliefsen des Deckels werden 2400 kg Schwefeldioxyd hinzugedrückt, wobei die aus dem Kessel entweichende Luft entsprechend abgesaugt wird, um die in ihr enthaltene schweflige Säure zu gewinnen.

Nach kurzem Rühren hat die schweflige Säure die Unreinigkeiten gelöst und wird nun mit dem Anthracen durch ihren eignen Druck in einen eisernen Filterturm übergedrückt, in welchem das gereinigte Anthracen auf dem Filter zurückbleibt, während die Mutterlauge in einen daneben befindlichen Kessel getrieben wird. Der Filterturm ist mit einem Dampfmantel umgeben, um durch Wärme die in dem gereinigten Anthracen verbleibende schweflige Säure abzutreiben.

Die Mutterlauge wird in dem Kessel, in welchem sie gesammelt wurde, mittels Dampfmantel erwärmt. Hier siedet denn das Schwefligsäureanhydrid leicht und völlig ab, worauf der unter 100° schmelzende Rückstand, der nur wenige Prozente Anthracen enthält, als wertlos abgelassen wird.

Die schweflige Säure, welche bei diesen verschiedenen Operationen vergast wird, wird durch eine kupferne mit Wasser gekühlte Schlange und ferner durch den Bronzecylinder einer Kompressionspumpe geleitet, so dafs sie verflüssigt immer wieder den Vorratsgefäfsen zufliefst.

In derselben Weise kann also auch die Reinigung des Anthrachinons bewerkstelligt werden. Behandelt man dasselbe z. B. mit dem vierfachen Gewicht Schwefeldioxyd, so bringt man begleitende Körper, die für die Weiterverarbeitung schädlich sind, auch hier mit Leichtigkeit in Lösung, vom Anthrachinon dagegen noch nicht 1 %.

Nach einem später erteilten Patent[1] soll dann besonders dem Aceton (selbst in Gestalt von Rohaceton oder homologen Ketonen der Acetongruppe) die Eigenschaft zukommen, zur Reinigung des Anthracens dienen zu können. Wenn das im grofsen zutrifft, wäre es doch eigentlich recht auffällig, dafs das erst so spät gefunden worden ist. Der Vollständigkeit halber lassen wir auch die Angaben, wie diese Reinigung auszuführen ist, hier folgen.

Man rührt z. B. 560 kg Rohanthracen in einem mit Rührwerk versehenen geschlossenen Cylinder mit Dampfmantel mit 750 kg Aceton an. Alsdann

[1] *D. R.-P.* 78861.

wird die Masse bis auf 60° erwärmt und während einer Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Nach dieser Zeit wird erkalten gelassen, das Anthracen abfiltriert und mit 375 kg des Lösungsmittels nachgewaschen. Dieses zum Auswaschen dienende Aceton wird gesondert aufgefangen und zu einem neuen Reinigungsprozeſs verwendet. Aus den ersten Mutterlaugen wird das Aceton durch Abdestillieren wieder gewonnen. Das auf dem Filter zurückgebliebene Anthracen wird gepreſst und getrocknet.

Bei Anwendung eines etwa 35 prozentigen Rohanthracens soll so mit gröſster Leichtigkeit ein Anthracen von 82 % erhalten werden, während in dem nach dem Abdestillieren der Mutterlauge übrigbleibenden Rückstand nur wenige Prozente von ihm enthalten sind.

Während der Drucklegung des Buches ist nun wieder ein neues Verfahren[1] patentiert worden, welches die Gewinnung eines hochprozentigen Anthracens in ganz anderer Weise zu erreichen sucht. Ihm zufolge entzieht man dem Rohanthracen zunächst den gröſsten Teil des Phenanthrens durch Schmelzen und partielles Auskrystallisieren, entfernt sodann das Carbazol durch Behandlung mit Ätzkali bei einer bestimmten Temperatur und beseitigt schlieſslich den Rest des Phenanthrens mittels Benzols. Dazu wird das Rohanthracen geschmolzen, in einen 2000 kg fassenden, gut isolierten Metallkessel übergeführt und dort langsam erkalten gelassen. Nachdem etwa 50 % von der Masse auskrystallisiert sind, lüftet man die am Boden befindliche Ablaſsöffnung und läſst alles Flüssige in ein ähnlich eingerichtetes Gefäſs ab, in welchem durch wiederholtes partielles Abkühlen und Auskrystallisieren noch ein groſser Teil des Anthracens gewonnen werden kann. Dieses Krystallgut II mit niedrigerem Anthracengehalt wird durch erneutes Umschmelzen ähnlich angereichert, wie das erst erhaltene Krystallgut I, dessen Gehalt an Anthracen etwa 45—50 % beträgt. Das Krystallgut I bringt man in eine mit Rührwerk versehene guſseiserne Blase, schmilzt dasselbe, stellt das Rührwerk an und läſst in die nur wenig über ihren Schmelzpunkt, aber nicht über 260° erhitzte Masse langsam heiſse 50 prozentige Kalilauge einflieſsen, deren Menge vorher durch Ermittelung des in den Krystallen enthaltenen Carbazols bestimmt ist. Die Schmelze trennt sich in zwei Schichten; die untere Schicht von dünnflüssigem, geschmolzenem Carbazolkalium zieht man durch den am Boden des Schmelzgefäſses angebrachten Hahn ab. Sodann zieht man die Anthracenschicht in ein zwischen Schmelzblase und Löseapparat angeordnetes Gefäſs ab, indem sie sich bis wenig über den Schmelzpunkt des Anthracens abkühlt, und aus welchem sie hierauf in ein mit Rührwerk und Rückfluſskühler versehenes Lösegefäſs übergeführt wird. Letzteres enthält die gleiche Gewichtsmenge Benzol und zwar am besten das sogenannte 90er Benzol des Handels, Das Benzol bringt das noch im Anthracen enthaltene Phenanthren in Lösung, während das Anthracen ungelöst bleibt und nach dem Abpressen oder Abschleudern als feines, schwach braunes Pulver mit einem Reingehalt von etwa 90 % erhalten wird. Hier sehen wir also wieder Kalilauge als Mittel zur Entfernung des Karbazols verwendet, und so kommt das im Laboratorium vor langer Zeit angewandte Mittel, wenn auch in abgeänderter Form, wieder zu Ehren, welches die vorangehenden Patente alle auszuschalten versucht hatten.

---

[1] *D. R.-P.* 111 359.

Gewinnung der Krystalle aus den Lösungen und Mutterlaugen sowie das Umkrystallisieren.

Im allgemeinen wird man, wie im Eingange dieses Abschnittes erwähnt wurde, heißsgesättigte Lösungen langsam erkalten lassen, um aus ihnen Krystalle zu erhalten.

Oft setzt man auch zur Lösung, nachdem sie filtriert ist, eine zweite Flüssigkeit, die sich mit dem Lösungsmittel mischt, in der aber das, was auskrystallisieren soll, unlöslich oder kaum löslich ist. Man hört meist bereits bei beginnender Trübung der Lösung mit dem weiteren Zusatz des Fällungsmittels auf. Die Trübung kann man dann durch erneute Zugabe des eigentlichen Lösungsmittels leicht wieder zum Verschwinden bringen und so aus der klaren Lösung eine sehr reichliche Krystallisation erhalten. Aber das Wiederaufheben der Trübung ist meist nicht nötig. Hat man diesen Prozeſs mit einer heiſsen Lösung vorgenommen, so wird nach dem Erkalten sehr oft ziemlich alles gelöst gewesene in den krystallisierten Zustand übergeführt sein.

In dieser Art verfährt man z. B. mit alkoholischen Lösungen, denen man Wasser zusetzt. Viel häufiger noch wird jedoch das Verfahren bei ätherischen Lösungen angewendet, die man mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt, zumal eine sehr groſse Anzahl von Körpern in Äther leicht, in Petroläther aber so gut wie unlöslich ist. Auch wird man vorteilhaft davon Gebrauch machen, zu Phenollösungen Alkohol zu geben[1] u. s. w.

Eine öfters zu beobachtende Erscheinung ist, daſs das Abscheiden der Krystalle aus den Lösungsmitteln durch Reiben der Gefäſswände mit einem Glasstabe überhaupt erst eingeleitet oder doch sehr befördert wird. Ein sehr bekanntes Beispiel hierfür bieten Lösungen von Kreatininchlorzink. Gieſst man nämlich zu einer alkoholischen Lösung von Kreatinin alkoholische Chlorzinklösung, so scheidet sich das Salz auch bei längerem Stehen nicht aus, obgleich es in Alkohol nicht löslich ist. Reibt man aber die Wände des Gefäſses ein wenig, so ist die Ausscheidung nach 24 Stunden beendigt. Verfasser filtrierte einmal eine Lösung des Doppelsalzes, die 3 Wochen lang bei einer Kälte bis —15° gestanden hatte, in der Annahme ab, daſs aus ihr, die 30 g liefern konnte, alles auskrystallisiert sei. Aber die Mutterlauge lieſs im Laufe weniger Stunden dann bei Zimmertemperatur noch die restierenden 10 g fallen, was wohl nur die Erschütterung während des Filtrierens veranlaſst haben konnte.

Im allgemeinen läſst man die Flüssigkeiten völlig erkalten, ja kühlt sie, wie schon erwähnt wurde, absichtlich stark ab, um reichlichere Krystallisation zu erzielen. Ausnahmen hiervon sind sehr selten, wenn auch in diesen seltenen Fällen von groſser Wichtigkeit.

So erhält man krystallisiertes Veratrin nur dann sicher und in guter Ausbeute, wenn man, wie SCHMIDT und BOSETTI[2] das durch Äther gereinigte käufliche Alkaloid in einem geräumigen Becherglase in absolutem Alkohol löst, die Lösung auf 60—70° erwärmt und jetzt so viel Wasser zusetzt, daſs die Mischung eine bleibende Trübung zeigt. Beseitigt man diese durch er-

---

[1] *B.* 27. 2403. — [2] *Ar.* 1883. 84.

neute Zugabe von Alkohol und läfst nunmehr bei 50—60° verdunsten, so scheiden sich reichliche Mengen krystallisierten Veratrins in nahezu reinem Zustande ab. Sobald sich aber die Flüssigkeit infolge der Ausscheidung der harzartigen Veratrinmodifikation zu trüben beginnt, mufs sie schleunigst von den Krystallen abgegossen werden. Mit ihr kann man die ganze Operation noch einige Male wiederholen und so bis 33 % der käuflichen Base in den krystallisierten Zustand überführen.

Die Schwierigkeiten bei der Darstellung krystallisierten Digitalins sind wie KILIANI[1] gezeigt hat, ganz besonders grofs. Sie lassen sich auszüglich überhaupt nicht wiedergeben, während ihre volle Wiedergabe hier zu viel Platz verlangen würde.

Krystalle pflegt man von der ihnen anhängenden Mutterlauge durch Abwaschen zu befreien. Hat man gröfsere Mengen zur Verfügung, so bringt man sie auf ein Saugfilter, dessen Trichter man, namentlich wenn die Mutterlauge stark sauer oder stark alkalisch ist, weit besser statt durch einen Platinkonus mit oder ohne Papier, durch eine Glaskugel (siehe Seite 95) verschliefsen wird.

Hat man nur wenige Krystalle, so streicht man sie, zumal wenn die Mutterlauge sehr dick ist, auf unglasiertes Porzellan, oder in Ermangelung dessen auf Ziegelsteine, welche die Mutterlauge aufsaugen.

Prefst man die Krystalle zwischen Filtrierpapier ab, ein Verfahren, dessen Resultate weniger gut als die des vorhergehenden zu sein pflegen, so kann man aus dem Papier, falls die Mutterlauge wertvoll ist, diese durch Extraktion wieder gewinnen.

Aufser durch die Analyse lassen sich Krystalle bekanntlich auf krystallographischem Wege identifizieren. Ja, da die Analysenzahlen für alle Körper, deren summierte Formel die gleiche ist, auch die gleichen sind, können isomere u. s. w. Verbindungen durch nichts sicherer als durch die krystallographische Untersuchung voneinander unterschieden werden. Krystalle, welche für derartige Untersuchungen bestimmt sind, sollen durchaus nicht grofs sein, damit sie sich bequem am Reflexionsgoniometer befestigen lassen, aber sie müssen glatte, gut spiegelnde Flächen und scharfe Kanten besitzen.

Mutterlaugen pflegen nach dem Eindampfen und Wiederabkühlen weitere Krystalle zu liefern. Natürlich kann man auch sie mit entsprechenden Mitteln bis zur Trübung versetzen, um das Eindampfen zu vermeiden, oder beides miteinander verbinden. Nach WEITENKAMPF[2] kann man ohne Verdampfung und Zusätze in Alkohol, Äther oder Chloroform gelöste Stoffe aus den betreffenden Lösungsmitteln abscheiden, wenn man sie stark abkühlt und sie zugleich unter einem Druck von 3 Atmosphären mit Kohlensäure sättigt, ein Verfahren, das wohl nur für technische Zwecke wertvoll ist, indem man im Laboratorium keine Apparatur erfordernde Arten vorziehen werden.

Zweck jeder Krystallisation ist doch, die betreffende Verbindung möglichst in chemisch reinem Zustande darzustellen. Ist dies durch eine einmalige

---

[1] *Ar.* 1895. 302 u. 1896. 481. — [2] *D. R.-P.* 57393 u. 69884.

Operation nicht zu erreichen, so wiederholt man das Umkrystallisieren so lange, bis man ans Ziel kommt und alle Verunreinigungen in den Mutterlaugen zurückgeblieben sind. Nachzuweisen vermag man das nur in der Art, wie wir es einige Seiten weiter bei den Arbeiten SCHWALBS kennen lernen.

Beim Reinigen durch Umkrystallisieren geht man also von der Annahme aus, daſs sich Mischungen von krystallisierenden Substanzen durch verschiedene Löslichkeit im passend gewählten Krystallisationsmittel trennen lassen; daſs also bei der richtig gewählten Menge des Lösungsmittels von den einen mehr in der Mutterlauge bleibt, als von den andern. In der That sind bisher fast nur unter den Thiophenderivaten Gemische von Krystallen beobachtet worden, die sich durch fraktionierte Krystallisation überhaupt nicht mehr trennen lassen, und weiter hat COHN[1] die interessante Beobachtung gemacht, daſs, wenn man molekulare Mengen von p-Nitrobenzoesäure und p-Acetilamidobenzoesäure in heiſsem Wasser löst, sie beim Erkalten zusammen auskrystallisieren, ohne daſs eine Zerlegung der Doppelverbindung durch Krystallisation oder selbst durch fraktionierte Fällung der Silbersalze sich nachher wieder ermöglichen läſst. Ähnliches beobachteten an andern Säuregemischen auch früher HLASIWETZ und BARTH[2], sowie KOLBE und LAUTEMANN.[3]

Mischkrystalle im gewöhnlichen Sinne werden öfter erwähnt. So fand HERRMANN[4], daſs Succinylobernsteinsäureester und Chinondihydrodikarbonsäureester, von denen der erstere asymmetrisch, der letztere rhombisch krystallisiert, Mischkrystalle liefern. Der mit dem Chinondihydrokarbonsäureester desmotropisch isomere labile asymmetrische Hydrochinondikarbonsäureester[5] liefert solche Mischkrystalle aber nicht.

Eine häufig beobachtete Erscheinung ist es, daſs Körper, die sich ölig abscheiden, durch „Krystallinfektion“[6] sofort krystallisieren, wenn man sie mit einem Krystall ihrer Art, der von einer früheren Darstellung herstammt, berührt, eine Bedingung, deren Erfüllung häufig unmöglich ist. Zu den Körpern, denen diese unangenehme Eigenschaft oft zukommt, gehören nach BOURGEOIS und DAUBMANN[7] auch die Aldoxime, indem schon geringe ihnen anhaftende Verunreinigungen ihr Krystallisieren verhindern.

STÄDEL hat nun gefunden, daſs es nicht immer ein Krystall derselben Art sein muſs, sondern daſs in manchen Fällen schon die Aussaat eines solchen von einer ähnlichen chemischen Konstitution geeignet ist, die Krystallisation einzuleiten. So brachte er das für unkrystallisierbar geltende m-Kresol (Methylphenol), das bei — 80° noch nicht erstarren sollte, zum Krystallisieren, als er nach dem Abkühlen auf — 18° einen winzigen Phenolkrystall hineinwarf, und OTT[8] teilt mit, daſs das Propylidenessigsäuredibromid, das nicht krystallisieren sollte, als er es mit einem Kryställchen von Äthylidenpropionsäuredibromid infizierte“, sehr bald fest wurde. Als dritter Fall sei die Beobachtung von GREEN[9] angeführt, der das Methenyldiparatolyltriamidotoluol erst nach vielen Versuchen aus Petroläther krystallisiert erhielt, als er einen Krystall der leichter krystallisierenden homologen Äthenylverbindung in die Lösung warf.

---

[1] *Z.* 17. 306. — [2] *Ann.* 134. 276. — [3] *Ann.* 119. 139. — [4] *B.* 19. 2235. [5] *B.* 20. 2810. — [6] *Z.* 10. 151. — [7] *B.* 26. 2856. — [8] *B.* 24. 2603. [9] *B.* 26. 2778.

In manchen Fällen gelingt es nur durch häufig wiederholtes un bestimmtem Sinne geleitetes Umkrystallisieren zu chemisch reinen Kör zu gelangen. Dies Verfahren wird dann als **fraktionierte Krystallis** bezeichnet.

Ein Beispiel wird am besten erläutern, in welcher Weise etwa mutatis mutandis in solchen Fällen zu verfahren hat.

Schwalb[1] verseifte Bienenwachs mit Natronlauge und extrahierte trockene Seife mit Petroläther. Die so erhaltenen, nicht sauren Prod der Verseifung des Wachses wurden einer systematisch durchgeführten f tionierten Krystallisation unterworfen in der Art, dafs die am höch schmelzenden Fraktionen aus reinem Petroläther umkrystallisiert wu während zum Umkrystallisieren der niedriger schmelzenden Produkte im die Mutterlauge der vorhergehenden höher schmelzenden Substanz verw wurde. Auf diese Weise wurden die niedrig schmelzenden Körper in letzten Mutterlaugen angehäuft, während in den ersten Krystallisationen am höchsten schmelzenden Bestandteile auftraten. Dieses systematische krystallisieren wurde so lange fortgesetzt, bis die Mutterlauge der beim kalten abgeschiedenen Krystalle beim Verdunsten des Petroläthers ein Pro lieferte, dessen Schmelzpunkt nicht mehr wesentlich von dem der z erhaltenen Krystalle verschieden war. Sobald dieser Punkt erreicht wurde diese Krystallisation für weitere Verarbeitung beiseite gestellt und dem Umkrystallisieren der noch nicht so weit gereinigten Mittelprodukte gefahren. So wurden zuerst drei Hauptportionen erhalten, die dann ihrer in derselben Weise weiter behandelt wurden. Dadurch wurde aufser v anderen ein Produkt erhalten, dessen Analyse auf einen Kohlenwasse hinwies. Bis der Schmelzpunkt des Auskrystallisierten und der beim dampfen der Mutterlauge erhaltenen Krystalle übereinstimmte, war es nötig, allein dieses Produkt noch dreizehnmal umzukrystallisieren.

Hierbei übersehe man aber nicht, dafs in den Verdampfungsri stand der Mutterlauge alle Verunreinigungen des Krystallisationsmi also des Alkohols, Äthers, Petroläthers etc. sich anhäufen werden und Schmelzpunkt herabdrücken. Es ist deshalb, wenn man sich auf d allein untrügliche Weise von der Reindarstellung von Körpern d Umkrystallisieren in zuverläfsigster Weise überzeugen will, nötig, die Kry lisationsmittel kurz vor dem Gebrauch noch einmal durch Destilliere reinigen, um alle nicht flüchtigen Rückstände aus ihnen zu entfernen.

Hat man es mit krystallisierten Körpern, bei denen der Schmelzp nicht zur Identifizierung herangezogen werden kann, so wird man viell nach Zinoffsky verfahren, oder wird sich für den betreffenden Fall entsprechende Methode selbst zurecht legen müssen.

Zinoffsky[2] vermochte nämlich nur so die Sicherheit zu erlangen, das von ihm durch Umkrystallisieren gereinigte Oxyhämoglobin des Pf bluts wirklich ein einheitlicher Körper sei, dafs er feststellte, dafs der G an Eisen im trockenen Rückstande der Mutterlauge der gleiche wie de den getrockneten Krystallen war.

Im Anschlufs hieran sei gleich folgendes bemerkt. Das Oxyhämogl des Pferdebluts, des Hundebluts und manchen anderen Bluts ist

[1] *Ann.* 235. 110. — [2] *Dissertat.* Dorpat 1885.

übermäſsig schwer krystallisiert zu erhalten im Gegensatz zu dem mancher anderen Tierspezies, bei der es die gröſste Mühe verursacht. Dahin gehört das des Schweinebluts. Hüfner[1] machte nun die merkwürdige Beobachtung, daſs auch solches frisch definibrierte Blut, wenn es direkt mit dem dritten Teil einer etwa 1 prozentigen alkoholischen Chinolinlösung versetzt und dann in eine Kältemischung gestellt wird, nach mehreren Tagen in einen dichten roten Krystallbrei von Oxyhämoglobin verwandelt ist, eine Beobachtung, die Otto weiter verfolgt hat.

Kommt man zu Körpern, die sich überhaupt nicht umkrystallisieren lassen, so muſs man versuchen, indem man von ganz reinen Materialien ausgeht, sie auch ohne dieses Verfahren sogleich möglichst analysenrein zu erhalten. Herth[2] verfuhr beispielsweise so bei der Synthese des Biguanids. Regeln von allgemeiner Anwendbarkeit für derartige Fälle aufstellen zu wollen, ist, wie aus der Aufgabe an sich selbst folgt, unmöglich. Hier muſs in jedem Spezialfall eine spezielle Methode benutzt werden.

Krystallisation nahestehender Derivate.

Aus dem bisher Mitgeteilten geht zur Genüge der groſse Aufwand an Mühe und Scharfsinn hervor, den die das Gebiet der organischen Chemie Ausbauenden darauf verwenden, ihre neu gewonnenen Präparate in den krystallisierten Zustand überzuführen. Wollen wir offen sein, so müssen wir eingestehen, daſs die Chemiker bisher mit organischen Körpern nur dann sicher zu arbeiten verstehen, wenn sie unzersetzt flüchtig, oder an und für sich, bezw. in Form eines nahestehenden Derivates krystallisiert zu erhalten sind, woran sich als drittes zuverläſsiges Verfahren die vorsichtige fraktionierte Fällung[3] reiht.

Nur selten ist ein nahestehendes Derivat eines Körpers so leicht zu haben, wie es Liebermann und Limpach[4] zu Gebote stand, als sie das Mandelsäureanhydrid nicht in analysenreiner Form zu erhalten vermochten. Sie führten es durch Kochen mit verdünntem Alkali in mandelsaures Salz über, und stellten so seine Natur fest. Das Reinigen schwer krystallisierender Körper oder ihre Abscheidung aus Gemischen, in denen andere Bestandteile ihre Krystallisation verhindern, durch Überführen in ihnen nahestehende, gut krystallisierende Verbindungen durch Acetylieren, Benzoylieren u. s. f., erlangt aber eine täglich zunehmende Vervollkommnung. Es scheint jedoch richtiger, es im Gegensatz zur vorigen Auflage, die sich an dieser Stelle damit beschäftigte, in den speziellen Teil hinüberzunehmen, da es sich jetzt um weit mehr rein chemische Methoden aller Art als vor 8 Jahren handelt.

Während man in der organischen Chemie also schon viele Methoden kennt, die ganze Klassen schlecht krystallisierender, oder sogar flüssiger Körper, z. B. Aldehyde und Ketone, in ihnen nahestehende, gut krystallisierende oder unzersetzt siedende Derivate überzuführen gestatten, fehlt diese Kenntnis noch ganz in der Chemie der organisierten Stoffe, in der Chemie der Eiweiſsstoffe. Aller Wahrscheinlichkeit nach giebt es hier derartige

[1] *Z.* 7. 57. — [2] *M. Ch.* 1. 89. — [3] Siehe hierzu *A. Pth.* 20. 351. — [4] *B.* 25. 931.

Derivate überhaupt kaum. Und das ist es, weshalb die Chemie der Eiweißstoffe sich noch ganz in ihren Anfangsstadien befindet. Es sind noch nicht einmal irgendwelche allgemeineren Methoden bekannt, nach denen man diese chemisch rein gewinnen kann, feststellen kann, daſs die nach einem bestimmten Verfahren gewonnenen Produkte wirklich chemisch einheitliche Körper sind.

Schon BERZELIUS[1] beklagte dies, und man kann nicht sagen, daſs in der Zwischenzeit bahnbrechende Fortschritte von allgemeiner Anwendbarkeit auf diesem Gebiete gemacht worden wären. Er läſst sich darüber so aus: „Eine der schwierigeren Aufgaben in der organischen Chemie ist die richtige Kenntnis solcher Veränderungen in organischen Stoffen, wobei ohne Dazwischentreten eines anderen Reagenz, ohne eintretende Gasentwickelung oder Bildung eines Niederschlages ein in Wasser aufgelöster Stoff allmählich in mehrere ebenfalls lösliche Materien verwandelt wird, und wobei es ein bloſser Glückszufall ist, wenn der Chemiker Mittel zur Trennung dieser neugebildeten Stoffe voneinander und von dem noch unveränderten auffindet.

Das Studium unserer derzeitigen Litteratur führt unwillkürlich zur Ventilierung der Frage, weshalb eine so groſse Anzahl der Fachgenossen — abgesehen natürlich von den für die Farbstoffchemie und auf dem Gebiete der Synthese der Alkaloide und sonstiger Pflanzenprodukte etc. thätigen — sich immer noch für verpflichtet erachtet, nur Produkte und Derivate der trockenen Destillation der Steinkohlen, also Herkömmlinge einer vor unendlichen Zeiten dagewesenen organischen Welt, die nach diesem rohesten Verfahren, das die Chemie überhaupt kennt, gewonnen sind, in den Kreis ihrer Untersuchungen zu ziehen. Viel besser wäre es, sollte man meinen, wenn sie wieder wie zu den Zeiten LIEBIGS der lebenden organischen Welt, die für sie jetzt in chemischer Beziehung gar nicht existiert, ihre Aufmerksamkeit zuwenden wollten, hier an dem Ausbau der Methoden mitwirkten, hier ihre Erfolge suchten, die kein geringeres Interesse erregen werden, als der Aufbau möglichst vielgliedriger Ringe oder Ringsysteme, deren Zusammenschweiſsung etwa durch Stickstoffatome bewirkt ist. Als Beispiele für die glänzenden Erfolge, die hier zu erzielen sind, sei nur an die jedem Chemiker geläufigen Arbeiten FISCHERS über die Zucker, die ihnen meist unbekannte Arbeit von SCHMIEDEBERG über den Knorpel,[2] und gar an die Arbeit MIESCHERS[3] über die Lachsmilch erinnert, welche zeigen, wie man weit schwierigerer Aufgaben als sie der Aufbau von Ringsystemen heutzutage noch bietet, auf rein chemischem Wege Herr werden kann.

Das Arbeiten an der Aufklärung der Konstitution von der Natur geschaffener organischer Körper, selbst wenn sie krystallisieren, ist, wie jeder bald merkt, der sich damit beschäftigt, auſserordentlich viel schwerer, als das Weiterarbeiten mit ihren trockenen Destillationsprodukten, für das die Vorarbeiten durch die Thätigkeit der letzten 40 Jahre gegeben sind. Aber diese Arbeiten der letzten 40 Jahre haben auch wieder unsere Kenntnisse nach allen Richtungen hin so erweitert, daſs sie ein erfolgreicheres Arbeiten als in früheren Zeiten auf diesem schwierigsten Gebiete, mit dem sich die Chemie für alle Zeiten zu beschäftigen zu haben wird, erhoffen lassen.

[1] *Lehrbuch d. Chemie B.* IV. Abt. I. S. 671. — [2] *A. Pth.* 28. 355.
[3] *A. Pth.* 37. 100—155.

Aussalzen.

Viele Körper fester und auch flüssiger Natur können aus ihren wässerigen Lösungen nicht nur durch Abdunsten des Wassers oder durch Auskrystallisiren, sondern auch dadurch gewonnen werden, daſs man das Wasser durch Zusätze in eine Flüssigkeit verwandelt, welche jene Körper nicht mehr gelöst zu halten vermag. Als solche Zugabe dient seit alten Zeiten das Kochsalz, weshalb das ganze Verfahren auch kurzweg Aussalzen genannt wird.

Seine älteste Anwendung ist wohl die in der Seifenindustrie, wo es vor der Zeit der Soda dazu diente, das mit Pottasche bereitete fettsaure Kalium in die harte Seife das fettsaure Natrium umzuwandeln, welche im Kochsalzwasser so wenig löslich ist, daſs sie hernach auf der Unterlauge schwimmt. Hier nimmt es auſser dem Aussalzen auch noch an sich durch seinen Natriumgehalt am Prozeſs teil. Ebenso verhält es sich mit seiner zweitältesten Anwendung. Im Jahre 1740 entdeckte der sächsische Färber BARTH die Löslichkeit des Indigos in rauchender Schwefelsäure, und weiter die Löslichkeit der neuen Farbe im Wasser im Gegensatz zum Indigo selbst. Zur Gewinnung des neuen Farbstoffs in fester Form aus seiner Lösung versetzte er die Flüssigkeit mit viel Kochsalz, worauf sich durch das Aussalzen der in reinem Wasser leicht lösliche Indigokarmin (indigodisulfosaures Natrium), der also in Salzwasser kaum löslich ist, abschied.

Das Aussalzen der Farbstoffe fand auch sehr früh Eingang in die Anilinfarbenindustrie, schon 1859 salzte man das Fuchsin aus seinen Lösungen aus, und heute werden eine sehr groſse Zahl von Farben auf diesem Wege in festem Zustande abgeschieden, wie wir im speziellen Teile des Buches oft genug erfahren werden.

Natürlich braucht man sich nicht nur an Kochsalz zu halten, sondern kann durch Zusatz löslicherer Salze die Wirkung verstärken, also z. B. Kochsalz und Chlorzink anwenden. Auch kann man von vornherein löslichere Salze, z. B. Chlorkalium, benutzen. Viel gebraucht wird auch Glaubersalz. Die so leicht lösliche Pottasche vermag sogar aus alkoholhaltigen Lösungen den Alkohol abzuscheiden, welcher, wenn man genügend von ihr zusetzt, hernach obenauf schwimmt. Wenn die Beschaffenheit einer wässerigen Lösung die Zugabe von Pottasche zuläſst, kann man die Lösung ja nach genügendem Zusatz von ihr gradezu mit Alkohol ausschütteln. (Siehe im Abschnitt: Ausschütteln.)

Auch fraktioniertes Aussalzen ist brauchbar, in der Art z. B., daſs man durch mäſsigen Zusatz Schmieren auf diese Art aus Flüssigkeiten fällt, und sie darauf erst ansäuert oder alkalisch macht, und ausäthert. Man gewinnt so die Säure[1] oder Base gleich in verhältnismäſsig reinem Zustande.

Auch fällt man heiſse Lösungen[2] mit heiſsem Salzwasser, da Kochsalz in heiſsem und kaltem Wasser fast gleich löslich ist. Man könnte für diesen Zweck auch das nichtkrystallisierende Chlorzink anwenden, während Chlorkalium z. B. ungeeignet wäre.

Auf diese Art lassen sich natürlich auch Trennungen durchführen, die namentlich in der Chemie der Eiweiſsstoffe eine groſse Rolle spielen. So kann

[1] *B.* 26. 1314. — [2] *B.* 12. 1317.

Ammoniumsulfat zur Trennung von Eiweißstoffen von Peptonen
mosen (das sind die z. B. durch Verdauung oder schweflige Säure
und durch kochendes Wasser nicht mehr koagulierbaren Eiw
dienen. Denn nur die eigentlichen Eiweißstoffe sind in einer
Salz gesättigten Lösung unlöslich und fallen daher auf seinen
Viele sehen derartige Trennungen, die in der Chemie der Eiwe
geradezu ausschlaggebende Rolle spielen, als quantitativ an, eine
für die wohl noch keinem einen sicheren Beweis zu führen gelu
soll man das durch Enzyme oder Säuren, Alkalien, sowie Üb
Wasser aus Albuminstoffen beliebiger Abstammung dargestellte w
Gemenge von Albumose und Peptonen[2] von der Albumose voll
freien können, wenn man das Sättigen einer verdünnten Lösung dies
mit schwefelsaurem Ammonium in nacheinander in neutraler, alk
saurer. Lösung und in der Siedehitze mit darauf folgender Abk
nimmt. Auf diese Weise soll die Abscheidung der Albumose
Ammoniumsulfats, die sonst nur unvollkommen ist, eine vollstän

Dagegen kann die Methode des Aussalzens natürlich vor
wendbar sein, wenn die Einheitlichkeit der ausgefällten Substanz,
auf anderem Wege aus der betreffenden Lösung nur sehr schw
stellbar ist, durch nachheriges Umkrystallisieren erreicht we
BAEYER[3] löste z. B. den Amidoindigo in verdünnter Salzsäure,
mit Soda und gewann ihn aus der Lösung so zurück, daſs er
durch Natriumacetat wieder ausfällte. In derselben Weise verfuhr
Amidophtalsäureester.[4]

Im vorangehenden Abschnitt hauptsächlich besprochene Kry
mittel, umkrystallisierte Substanzen u. s. w.

Aceton S. 107, 125.
Acetylamidobenzoesäure S. 129.
Äther S. 107.
Äthylbenzoat S. 120.
Albumose S. 134.
Aldoxime S. 129.
Alkohol S. 110.
Allylalkohol S. 112, 115.
Ameisensäure S. 119.
Amylal S. 105.
Amylalkohol S. 115.
Anilin S. 99, 105, 124.
Anthracen S. 122.
Azobenzol S. 105.

Bariumcholeïnat S. 113.
Benzol S. 115.
Berberinchloroform S. 117.
Biguanid S. 131.
Bromhexahydrobenzoesäure S. 119.

Carbazol S. 123.
Chinaldin S. 105.
Chinolinlösung S. 131.
Chinondihydrokarbonsäureester S. 129.
Chloroform S. 116.
Cholalsäure S. 114.
Cinchoninbromhydrat S. 115.
Cinchonin S. 117.
Colchicin S. 117.
Conchairamin S. 115.
Cumol S. 99.
Cytisinbromhydrat S. 113.

Dehydrocholsäure S. 114.
Digitalin S. 128.
Dimethylanilin S. 105.
Dimethylhomophtalimid S. 118.
Dinitrodiazoamidobenzol S. 120.

Eiweiſsstoffe
Epichlorhydri
Essigsäure S
Eurhodol S.

Fluorindine
Fluorwasserst
Fuchsin S. 1

Galle, krystal
Glycerin S. 1
Glycocholsäur

Häminchlorh
Hippursäure
Hygrinsäure

Indigkarmin
Isobutylalkoho

Kaliumnatriu S. 108.

[1] *Z. B.* 22. 423. — [2] *D. R.-P.* 70281. — [3] *B.* 12. 1317. — [4] *B*

Koffeïnsulfat S. 114.
Kohlensäure S. 128.
Kreatininchlorzink S. 127.
Kreosol S. 105.
Kresol S. 129.

Leucin S. 114.

Maltose S. 113.
Methenylditolyltriamidotoluol S. 129.
Methylalkohol S. 109.

Naphtalin S. 117.
Naphtazin S. 117.
Narceïnchlorhydrat S. 115.
Natronlauge S. 130.
Nitroalizarinblau S. 117.
Nitroäthindiphtalid S. 117.
Nitrobenzoesäure S. 129.
Nitrobenzol S. 99, 117.
Nitronaphtacenchinon S. 120.
Nitrophenol S. 117.
Nitrosodimethylanilin S. 118.

Ölsäure S. 123.
Oxyhämoglobin S. 130.

Paraffin S. 105, 106..
Parahämoglobin S. 114.
Pepton S. 134.
Petroleum S. 123.
Petroläther S. 118, 127.
Phenol S. 99, 118.
Propylidenessigsäurebromid S. 129.
Pseudoleukanilin S. 109.
Pyridin S. 119.

Salicylid S. 116.
Salpetersäure S. 105.
Salzsäure S. 107.
Schiefsbaumwolle S. 120.
Schwefelkohlenstoff S. 104, 115, 119.
Schwefelsäure S. 107.
Schweflige Säure S. 120.
Seife S. 133.
Succinylobernsteinsäureester S. 129.
Sulfoisophtalsäure S. 107.

Teeröl S. 123.
Terpentin S. 105, 106.
Tetrabrommethylendihydrobenzoesäure S. 119.
Tetranitronaphtalin S. 120.
Thiophen S. 116.
Thiotolylharnstoff S. 116.
Toluol S. 118, 119.
Traubenzucker S. 105.
Trichinylmethan S. 118.
Triphenylmethan S. 116.
Tropin S. 116.
Tyrosin S. 114.

Veratrin S. 128.

Walrat S. 105.
Wasser S. 106.

Xylol S. 105.

Lösungs- und Verdünnungsmittel.

Einflufs der Lösungs- und Verdünnungsmittel.
Einflufs der Menge des Lösungsmittels.
Lösungen von Alkalisalzen als Lösungsmittel.
Extraktionsmittel.
Organische Lösungsmittel anorganischer Salze.

Gilt in der Chemie allgemein der Satz: „corpora non agunt nisi fluida“, so gilt von der organischen Chemie aufserdem im besonderen: **Nur bei Verwendung richtiger Lösungs- und Verdünnungsmittel sind im gegebenen Falle gute Ausbeuten erzielbar.** Unzählige Arbeiten haben sicher unter der Unkenntnis und Vernachläfsigung dieses Grundsatzes gelitten oder sind geradezu gescheitert.

Die nachfolgenden Mitteilungen werden zur Bestätigung dieser Behauptung hinreichen. Man versäume daher in den vorkommenden Fällen nie, diesem scheinbar so nebensächlichen Punkte von dem Ingangsetzen von Reaktionen in Gegenwart von Lösungsmitteln seine ganze Aufmerksamkeit zu schenken. Häufig wird alsdann die Wahl des richtigen Mittels durchaus keine schwierige sein. Liegt es doch geradezu auf der Hand, dafs wenn, sagen wir, eine Reaktion sich am besten um 80° herum vollzieht, Benzol

ein geeigneteres Lösungs- oder Verdünnungsmittel als Äther sein wird, et
Aber so einfach liegen die Verhältnisse natürlich durchaus nicht immer.

Es ist scheinbar überflüssig erinnern zu wollen, daſs das zu lösen
nicht chemisch auf das Lösungsmittel einwirken soll. Wenn auch beabsic
tigter Weise dieses nicht eintreten wird, kann es dennoch unbeabsichti
vorkommen. So ist Chloroform ein für Phenylhydrazin häufig gebrauchte
Lösungsmittel. Arbeitet man solche Lösung aber auf, so erhält man, wen
auch das Chloroform ganz säuerfrei war, hernach ein wenig salzsaures Pheny
hydrazin in gut ausgebildeten Krystallen. Gerade dieses hat schon zu manche
Irrtümern geführt, weil Phenylhydrazin doch oft zum Nachweis sehr gering
Mengen anderer Körper dient, die man zu dem Zweck mit Chloroform ausz
schütteln versucht, worauf man zur Lösung Phenylhydrazin setzt.

Weiter sei es gestattet, hier schon darauf hinzuweisen, daſs, so wie da
salpetrigsaure Amyl (Amylnitrit) mit seiner leichten Löslichkeit in Alkoho
beim Diazotieren das in Alkohol unlösliche salpetrigsaure Natrium zu ve
treten vermag, vielleicht in vielen Fällen leicht spaltbare organische Este
die Stelle von organischen Salzen der betreffenden Säure, in Gegenwart vo
Lösungsmitteln, zu vertreten vermögen, wodurch alles Anorganische bei de
vorzunehmenden Reaktion ausgeschlossen wird. Auf den Punkt kommen wi
später noch zurück.

Art des Lösungsmittels.

Verfolgen wir einmal, um den Wert eines richtigen Lösungsmittel
kennen zu lernen, den Gedankengang Traubs, der ihn dahin führte, die al
solche so brauchbare Tiemann-Reimersche Methode zur Synthese aromatische
Aldehyde, die in der von jenen angegebenen Form in vielen Fällen nu
5 $^0/_0$ Ausbeute giebt, mehr als 20 Jahre später zu einer quantitativen ausz
gestalten.

Es war also Reimer und Tiemann selbst, sowie Koppe und anderen
gelungen, mit Hilfe dieser sogenannten Tiemann-Reimerschen Reaktion ein
groſse Anzahl von Aldehyden synthetisch herzustellen. Sie erhitzten das
die Lösung eines Phenols in gewöhnlicher Natronlauge von wechselnder
Gehalt längere Zeit mit Chloroform am Rückfluſskühler zum Sieden. Daſ
diese Reaktion, obgleich sie zu technisch höchst wertvollen Körpern führe
muſste, technisch unverwertbar blieb, lag nun nur in den schlechten Ausbeuten
indem neben wenig Aldehyd in der Hauptsache sich stets eine groſse Meng
harziger, dunkelgefärbter Produkte bildeten.

Dabei waren sich die Entdecker über den Wert der etwaigen technische
Ausnutzung von vornherein klar. Denn schon 1876 gaben sie in ihrer zweite
Veröffentlichung über die Reaktion bekannt,[2] daſs sie mittels ihrer soebe
aufgefundenen Methode Vanillin synthetisch dargestellt hätten, und dieses wa
die erste Synthese desselben. Den Vorgang giebt folgende Gleichung wiede
wobei als Phenol das Oxymethylphenol, d. i. Guajakol angewendet ist.

---

[1] *B.* 9. 423 u. 1268—14. 2015. — [2] *B.* 9. 424.

$$C_6H_4(OH)(O.CH_3) + 3\,NaOH + CHCl_3 = C_6H_3(CHO)(OH)(O.CH_3) + 3\,NaCl + 2\,H_2O.$$

Technisch brauchbar wurde diese Methode also erst viel später durch RAUB.[1] Er erkannte die Ursache der unbefriedigenden Ausbeute in Folgendem, em er in der mitzuteilenden Weise abzuhelfen wufste, womit denn zugleich ie zahlreichen, in der Zwischenzeit gefundenen Synthesen des Vanillins in raktischer Beziehung auf diesem ältesten, in sinnentsprechender Weise ausebauten Wege wohl überholt worden sind.

Er fand in erster Linie, dafs es verfehlt ist, in das Reaktionsgemisch on Phenol, Chloroform und Alkali von Anfang an einen grofsen Überschufs on Alkali zu bringen, unter dessen Einflufs ein beträchtlicher Teil des Aldeyds verharzen mufs, weil Aldehyd doch unter diesen Bedingungen allgemein ur Verharzung neigen. Dem begegnete er dadurch, dafs eine Lösung des henols und Chloroforms zuerst nur mit Wasser, also ganz ohne Alkali, am ückflufskühler zum Sieden gebracht wurde. Der siedenden Lösung liefs er ann langsam durch einen Tropftrichter die vorgeschriebene Menge Lauge ufliefsen. Das Ergebnis dieser Modifikation war schon ein bedeutend beiedigenderes; immerhin bilden sich auch hier noch beträchtliche Mengen von unkelrot gefärbten Harzen. Es war also auch hier noch nicht die Einirkung des Alkalis auf die schon gebildeten Aldehyde vermieden.

Weiter ist, wenn man darauf aufmerksam gemacht wird, nicht schwer einzuhen, dafs ein prompter Reaktionsverlauf bei der Schwerlöslichkeit des Chloroorms und der ziemlich grofsen Beständigkeit desselben gegenüber wässrigen augen nicht denkbar ist. Immer wird ein Teil des Alkalis zur Verharzung erbraucht werden, sofern er nicht zur Reaktion mit Chloroform günstigere erhältnisse antrifft. Auch die relativ hohe Siedetemperatur des Gemisches igt — bei der ausgesprochenen Neigung der wässrigen Alkalilaugen zur berhitzung — viel zur Bildung von wertlosen Nebenprodukten bei. Infolgessen ersetzte nun TRAUB das Wasser als Lösungs- und Verdünnungsmittel nfach durch Alkohol und die gewöhnliche Lauge durch eine alkoholische.

Der Erfolg entsprach hierauf den Voraussetzungen. Die Reaktion geht viel kürzerer Zeit vor sich, die resultierende Lösung ist in der Regel aum gelb, selten eine Nuance dunkler gefärbt, und das daraus abscheidbare rodukt besteht fast ausschliefslich aus Aldehyden ohne harzige Beimengungen.

Dieses aufserordentlich günstige Resultat ist somit lediglich folgenden mständen zuzuschreiben:

1. Die Verwendung von Alkohol an Stelle von Wasser als Lösungsnd Verdünnungsmittel begünstigt die leichtere Zersetzung des die Aldehydruppe liefernden Chloroforms, und gestattet demnach rascher und infolge es niedrigeren Siedepunktes bei niedrigerer Temperatur zu arbeiten, als dies bei nwendung von Wasser möglich ist.

[1] *D. R.-P.* 80195.

2. Die Anordnung, die alkoholische Alkalilauge in dem Maſse
Phenollösung zuzuführen, als sie zur Zersetzung des Chloroforms gebr
wird, bewirkt, daſs eine Zersetzung des schon gebildeten Produkts bezw
noch nicht in Reaktion getretenen Phenols, das doch sehr empfind
Nebengruppen tragen kann, durch das Alkali möglichst vermieden wird

3. Die Alkalimenge kann jetzt erheblich vermindert werden, w
Verminderung in ähnlichem Sinne wirkt.

4. Können unter den neuen Verhältnissen nicht nur kleine Qu
täten (ehemals[1] durfte eine Menge von 5 g Guajakol nicht übersch
werden), sondern auch solche von mehreren Kilogrammen auf einmal in A
genommen werden. Als Beispiel sei nun die erfolgreiche Überführung
Guajakols in Metamethoxysalicylaldehyd und Vanillin angeführt, welche
die technische Verwendung der abgeänderten Methode durch Traub zei

10 kg reines Krystallguajakol werden in der zehnfachen Menge Al
von 95 $^0/_0$ gelöst und dann mit 50 kg Chloroform versetzt. Die Lö
erwärmt man zunächst am Rückfluſskühler bis fast zum Sieden. Man
nun ohne weitere Wärmezufuhr durch eine geeignete Vorrichtung eine
holische Lösung von 25 kg Kaliumhydroxyd oder der äquivalenten M
Natriumhydroxyd zuflieſsen. Sofort beginnt unter Abscheidung von Ch
eine lebhafte Reaktion, das Gemisch kommt ins Sieden und verbleibt
selbst darin, bis die gesamte alkoholische Lauge zugeflossen ist. Nach
Ansäuren mit Salz- oder Schwefelsäure wird der Alkohol mit dem
schüssigen Chloroform abdestilliert, um später wieder verwendet zu we
Aus dem Destillationsrückstand werden Vanillin

CHO
—O.CH_3
OH

und Metamethoxysalicylaldehyd

OHC— —O.CH_3
OH

extrahiert, worauf sie getrennt und gereinigt werden. Hierbei zeigt sich,
unter den so veränderten Verhältnissen dieser Aldehydgewinnungsmethode
Aldehydgruppe bei ihrem Eintritt in das Phenol die Parastellung gegen
Orthostellung bevorzugt, was im angeführten Falle in Rücksicht darauf,
das Vanillin die Paraverbindung ist, technisch ganz besonders wertvol

Das folgende Beispiel zeigt uns die Übertragung eines Oxydation
fahrens, das für die wässerigen Lösungen von mittels Essigsäure in Lö
gebrachten Basen durchaus verwendbar ist, auf in Wasser auch in

[1] *B.* 14. 2015.

r Salze unlöslicher, aber ersteren hinsichtlich ihrer Struktur nahestehender en. Hierbei kommt an Stelle des Wassers Phenol als Lösungs- und dünnungsmittel zur Anwendung, welches sich als brauchbar erweist. Doch aufhin mufs wieder ein anderes Oxydationsmittel, als im ursprünglichen fahren angewandt werden. Aber die Oxydation der in wässeriger Lösung it im gewünschten Sinne oxydierbaren Basen wird nunmehr erreicht.

Durch gemeinsame Oxydation gleicher Moleküle p-Amidodialkylanilin[1] und midodimethyl-p-toluidin kann man nämlich unter Austritt einer Methylgruppe dem o-Amidodimethyl-p-toluidin wertvolle Farbstoffe gewinnen. Die aktion bietet bei im Wasser löslichen Ausgangsmaterial keine Schwierigkeit. an oxydiert z. B. 19 Teile α_1-α_2 Naphtylendiamin[2] mit 15 Teilen Amido-nethyl-p-toluidin in wässeriger Lösung mit 30 Teilen Kaliumpyrochromat und sigsäure, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und zerlegt ihn durch astündiges Kochen mit Salzsäure, worauf man den Farbstoff mit Kochsalz ssalzt. Anders liegt also die Sache, wenn die eine der Komponenten oder ide in Wasser kaum löslich oder ganz unlöslich sind, wie das bei den Salzen s Tolyl-$\alpha_1\alpha_2$-naphtylendiamins der Fall ist. Diese Schwierigkeit wurde dann rch Anwendung von Phenol als Lösungsmittel und Braunstein als Oxy-tionsmittel behoben.

Dadurch gestaltet sich das Verfahren in diesem Falle folgendermafsen: ,5 kg o-Amidodimethyl-p-toluidin,[3] 13 kg $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin, 12 kg Koch-lz und 17 kg Braunstein werden in einem emaillierten, im Wasserbade ehenden, mit Rührwerk versehenen Kessel innig gemengt, worauf man 25 kg henol zusetzt. Die Masse ändert bei weiterem Rühren die Farbe und wird chliefslich rot. Man heizt nun das Wasserbad an und rührt noch 2 Stunden ei 80—90°. Nach beendeter Farbstoffbildung löst man Phenol und Koch-alz in wenig warmen Wasser und kocht das rohe Reaktionsprodukt mit an-esäuertem Wasser wiederholt aus, worauf man aus den vereinigten Filtraten en Farbstoff aussalzt.

Überhaupt scheinen dem Phenol als Lösungs- und Verdünnungsmittel so iele gute Eigenschaften zuzukommen, dafs es eine weit häufigere Anwendung erdient, als ihm gegenwärtig zu Teil wird.

Während bei der Einwirkung von Chloralhydrat auf Derivate des Anilins anz ungenügende Ausbeuten erhalten werden, werden diese nahezu quanti-tiv, wenn man Phenol als Verdünnungsmittel für das Anhydrid desselben nwendet. Löst man z. B.[4] 14 Teile Chloral (Anhydrid) in 9 Teilen Phenol nd läfst in diese Lösung 12 Teile Dimethylanilin einfliefsen, so krystallisiert ach 24 Stunden das Dimethylparaamidophenyloxytrichloräthan in reichlichster lenge aus.

Nach Einhorn[5] wirken α-Pikolin und Chloral in molekularer Menge rekt aufeinander unter Bildung von Pyridyltrichloroxypropan.

$$C_5H_4N{-}CH_3 + HOC.CCl_3 = C_5H_4N{-}CH_2{-}CH.OH{-}CCl_3.$$

[1] *D. R.-P.* 69188. — [2] *D. R.-P.* 85231. — [3] *D. R.-P.* 85232.
[4] *D. R.-P.* 49844 u. 61551. — [5] *Ann.* 265. 210.

Doch tritt derartige Verharzung ein, daſs infolgedessen die beabsichtigte Weiterverarbeitung dieses Körpers zur Pyridylmilchsäure hätte unterbleiben müssen, wenn nicht schlieſslich die Gegenwart eines passenden Verdünnungsmittels, als welches ihm Amylacetat diente, die Ausbeute aus 100 g Pikolin auf mindestens 125 g salzsaures Pyridyltrichloroxypropan gebacht hätte. 50 ccm α-Pikolin und 45 ccm Chloral wurden dazu in 175 ccm Amylacetat zur Lösung gebracht und in einem auf 140°—150° erhitzten Bade 10 Stunden unter Rückfluſs gebracht. Beim Ausschütteln der erkalteten Lösung mit verdünnter Salzsäure ging dann das Kondensationsprodukt in die wässerige Flüssigkeit über.

Ganz auſserordentlich viel wird als Lösungsmittel der Eisessig verwendet. Aber auch die gesamten von uns als Ausschüttelungsmittel genannten, sowie ein groſser Teil der Krystallisationsmittel dienen dazu. So gab BISCHOFF[1] zu 90 g Methylmalonsäureester 120 ccm Xylol, und erwärmte das Gemisch alsdann mit 11,5 g Natrium am Rückfluſskühler, und das gleiche Verdünnungsmittel verwandte BRÜHL[2], nachdem die Einwirkung von Natrium auf mit Äther oder Toluol verdünntes Borneol sich als ungenügend erwiesen hatte. Auch verdünnte letzterer[3] β-Methylamidokrotonsäureanilid mit Benzoesäureester, als es zwecks Benzoylierung mit Natronlauge und Benzoylchlorid durchgeschüttelt werden sollte.

PHENANTHREN giebt nach ZETTER[4] verschiedene Bromderivate, je nachdem die Einwirkung in Schwefelkohlenstoff- oder Ätherlösung statthat, und PINNER[5] vermochte mehrfach gebromten Aldehyd nur nach Verdünnung des Ausgangsmaterials mit Essigester zu erhalten, während bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff oder Chlorkohlenstoff faſsbare Produkte nicht zu erzielen waren.

HOFMANN und GEIGER, MARTIUS, sowie NIETZKY hatten das Amidoazoparatoluol vergeblich aus Paratoluidin, welches in Alkohol gelöst war, darzustellen versucht, während NÖLTING und WITT[6], indem sie die Umlagerung des Diazoamidoparatoluols in einer Lösung von geschmolzenem Paratoluidin vornahmen (für Diazoamidobenzol war schon früher Anilin angewandt worden), ohne jede Schwierigkeit den gesuchten Amidoazokörper erhielten.

Erwähnt sei, daſs Toluol[7] ein passendes Verdünnungsmittel für Phosphoroxychlorid ist.

Eine ganz andere Art der Verdünnung ist die nicht mehr sehr beliebte Zugabe von Sand, Talkum, Infusorienerde, Kochsalz[8] etc. zu Flüssigkeiten und festen Körpern. Der Infusorienerde kommen aber oft sehr günstige Wirkungen zu, wie wir namentlich beim Sulfieren erfahren werden, die mit der Verdünnung als solcher nichts zu thun haben, sondern wohl auf einer Oberflächenanziehung beruhen.

HEUSLER[9] teilt mit, daſs er, nachdem er, um aromatische Diazoamidoverbindungen ohne Gefahr einer Explosion zersetzen zu können, anfangs

[1] *B.* 24. 1046. — [2] *B.* 24. 3378. — [3] *B.* 25. 1873. — [4] *B.* 11. 169.
[5] *Ann.* 179. 68. — [6] *B.* 17. 78. — [7] *D. R.-P.* 81264. — [8] *B.* 27. 2165.
[9] *Ann.* 260. 228.

trockenen Sand als Verdünnungsmittel angewandt hatte, im flüssigen Paraffin ein weit bequemeres Mittel kennen gelernt habe. Übergiefst man z. B. Diazoamidobenzol oder seine Homologen mit der acht- bis zehnfachen Gewichtsmenge dieses Materials, so löst sich beim Erwärmen die Diazoamidoverbindung auf, und bei weiterem Erhitzen findet eine durchaus ruhige Stickstoffentwickelung statt.

Schliefslich mag noch erwähnt sein, dafs manche festen Körper beim Zusammenbringen sich gegenseitig auch ohne Anwesenheit von Lösungsmitteln verflüssigen. Reibt man z. B., was zuerst Brown beobachtet hat, gleiche Teile Chloralhydrat und Kampfer oder Menthol zusammen, so erhält man ein dickflüssiges, nicht mehr erstarrendes Liquidum.[1]

Auch teilt Wallach[2] mit, dafs 2 von ihm dargestellte isomere Oxime, obwohl jedes für sich gut krystallisiert, sich beim Zusammenreiben alsbald verflüssigen und monatelang ölig bleiben.

Menge des Lösungsmittels.

Wie sehr die Menge des Lösungsmittels, selbst wenn dieses Wasser ist, worauf im allgemeinen gewifs nicht Rücksicht genommen wird, die Ausbeute zu beeinflussen vermag, zeigt folgende Ausbeuteverbesserung.

Glykol wird seit 1880 allgemein nach der bequemen Methode von Grosheintz[3] durch Kochen von Äthylenbromid mit Pottaschelösung dargestellt, und zwar soll man nach ihm 32 Teile Bromid, 250 Teile Pottasche und 350 Teile Wasser nehmen. Wenn die Darstellung auch allen ihr vorangegangenen Verfahren der Glykolgewinnung vorzuziehen ist und so zur allgemeinen Einführung gelangte, so litt doch auch sie bis 1897 an dem Nachteil sehr schlechter Ausbeuten und blieb Glykol ein ziemlich kostbarer Körper. In diesem Jahre beseitigten Hawarth und Perkin[4] dann diesen Übelstand. Die schlechten Ausbeuten der Methode sind nämlich, wie sie fanden, die Folge der Flüchtigkeit des Glykols mit Wasserdämpfen. Ihre Modifikation des Verfahrens beruht deshalb darauf, dafs sie in einer verhältnismäfsig geringen Menge Wasser grofse Mengen Äthylenbromid und Kaliumkarbonat sich umsetzen lassen. Sie verfahren dazu so, dafs sie zuerst ganz in der bisherigen Art arbeiten, und dann, nach beendigter Umsetzung, also wenn das Äthylenbromid nach längerem Kochen des Gemischs verschwunden ist, neue Mengen von Kaliumkarbonat und Äthylenbromid zu der Glykol enthaltenden Flüssigkeit zufügen, und diese Art zu arbeiten längere Zeit fortsetzen. Hat sich die Mischung so stark mit Kaliumbromid gesättigt, dafs es beim Erkalten auskrystallisiert, so filtriert man einfach von dem Salze ab, bevor man neue Mengen der beiden Reagentien hinzufügt. Man kann nun auf diesem Wege mit 1 l Wasser innerhalb 10—14 Tage 1 kg Glykol herstellen, wobei die Ausbeute 50—60 % der theoretisch an ihm möglichen beträgt.

Lösungen anorganischer und organischer Alkalisalze als Lösungsmittel.

In der Färberei ist lange bekannt gewesen, dafs sich manche organischen Farbstoffe in Salzlösungen auflösen, die sich im reinen Wasser kaum oder

---

[1] *Ar.* 1895. 6. — [2] *Ann.* 262. 340. — [3] *B. Par.* 31. 293. — [4] *B.* 29. *R.* 287.

überhaupt nicht lösen. So löst sich Purpurin (Trioxyanthrachinon) in siedender Alaunlösung, ja sogar die im Wasser ganz unlösliche Thonerdeverbindung des Farbstoffs, also der Lack dieses Farbstoffs, löst sich in siedender Alaunlösung. Die Löslichkeit des Purpurin in solchen Lösungen findet man wieder in neueren Patenten dazu benutzt, es aus Gemischen von Farbstoffen zu entfernen, indem die ihm beigemischten Farbstoffe diese Löslichkeit dann nicht zeigen. Auch SCHUNCK und RÖMER[1] geben an, daſs Purpurin vom Alizarin kaum anders als durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heiſsem Alaunwasser, welches Alizarin kaum löst, getrennt werden kann.

Ebenso ist kalt gesättigte Boraxlösung Lösungsmittel für viele sonst wasserunlöslichen Farbstoffe.

Hat man z. B. Sandelholz mit Wasser ausgekocht, um ihm die Gerbsäure zu entziehen, so zieht die Boraxlösung nachher den Farbstoff, der den Namen Santalin führt, völlig aus. Er kann dann aus dieser Lösung durch Schwefelsäure gefällt werden. Die Untersuchungen in der Hinsicht rühren von PALM[2] her.

LINK[3] hat wohl zuerst Seifenlösungen zum Lösen von Teerölen benutzt, denn er schlug zur Reinigung des Rohnaphtalins schon 1885 vor, dieses in einem mit Rührwerk versehenen Apparat längere Zeit bei 85° mit Seifenlösung zu behandeln, wobei sich die Masse gröſstenteils löst. Letztere wird in groſsen Gefäſsen durch Zusatz von Wasser auf 50° abgekühlt, das ausgeschiedene centrifugiert und destilliert, worauf das Naphtalin nahezu chemisch rein übergeht und hernach zu einer blendend weiſsen Masse erstarrt.

Praktisch wichtig ward ferner, daſs, nachdem FRÄNKEL[4] den hohen Desinfektionswert der zu jener Zeit für im Wasser ganz unlöslich geltenden Steinkohlenteerkresole konstatiert hatte, die Beobachtung gemacht wurde, daſs diese Kresole in stark alkalischen Seifenlösungen löslich sind, was zur Herstellung von Lysol,[5] Kreolin, Sapokarbol etc. führte.

Die Vermeidung des Nachteils der starken Alkalität der Seifenlösungen ist hernach auch erreicht worden, indem es sich herausgestellt hat, daſs die Kresole auch mittels salicylsauren[6], oder besser kresotinsauren Natriums in neutrale wässerige Lösungen zu bringen sind. Das Solveol[7] ist die Lösung von Kresolen in kresotinsaurem Natrium, das Solutol[8] die Lösung von Kresol in Kresolnatrium. In ganz besonderem Maſse sollen aber wässerige Lösungen der Alkalisalze der Phenylxylyläthansufosäuren[9] die Eigenschaften haben, Teeröle, sowie Kresole und deren Homologe lösen zu können.

Bei der vielfachen Verwendung, die das Phenylhydrazin findet, sei darauf hingewiesen, daſs auch diese im Wasser doch ganz unlösliche Verbindung zu den in Salzlösungen löslichen gehört.

So teilt OTTO[10] mit, daſs, wenn man zu einer Lösung von nicht zu wenig naphtylsulfinsaurem Alkali Phenylhydrazin fügt, sich dieses beim Schütteln sofort auflöst, und eine Flüssigkeit entsteht, die sich in jedem Verhältnis mit Phenylhydrazin mischen läſst. Dieser Flüssigkeit, die auf Zusatz von Wasser kein Phenylhydrazin ausscheidet, läſst sich das Phenylhydrazin,

[1] *B.* 10. 551. — [2] *Z. A.* 22. 324. — [3] *D. R.-P.* 35168.
[4] *Zeitschr. f. Hygiene* 6. 521. — [5] *Ar.* 1891. 197. — [6] *D. R.-P.* 57842.
[7] *Deutsche med. Wochenschr.* 18. 841. — [8] *Pharmacent. Centralhalle* 34. 655.
[9] *D. R. P.* 72101. — [10] *B.* 27. 2131.

welches, wenn es sich in Wasser suspendiert befindet, leicht mit Äther ausgeschüttelt werden kann, durch diesen nur äufsert schwer wieder entziehen. Gleiches Verhalten zeigt Phenylhydrazin gegenüber Seifenlösungen und solchen von salicylsaurem Natrium. Will man also Phenylhydrazin nicht in der üblichen Weise in alkoholischer oder ätherischer Lösung anwenden, obgleich es trotzdem gelöst sein soll, so mag man auf diesem Wege zu seinem Ziele gelangen können.

Auch viele Eiweifsstoffe sowohl tierischen wie pflanzlichen Ursprungs sind in reinem Wasser nicht löslich, können aber mittels Kochsalzlösung und ähnlichen Salzlösungen in Lösung gebracht werden. Von all diesen Salzlösungen scheint nach neueren Erfahrungen die des Natriumbisulfits hervorragend brauchbar zu sein, weil es besonders aus pflanzlichem Rohmaterial Eiweifsstoffe sehr reichlich extrahiert. Sollte das vielleicht damit zusammenhängen, dafs es auf die in den Eiweifsstoffen anzunehmenden Aldehydgruppen wirkt, indem es sich an diese addiert, und so wasserlösliche Verbindungen von ihm mit Eiweifs entstehen?

Es sei zum Schlufs darauf hingewiesen, dafs diese Verhältnisse sich nicht nur bei organischen und organisierten Körpern finden, sondern dafs ähnliches von der anorganischen Chemie her bekannt ist. Löst sich doch das im Wasser unlösliche Bleisulfat reichlichst in Natriumacetatlösung.

Weitere Extraktionsmittel.

Nach Beringer[1] sind, namentlich zum Extrahieren von Farbstoffen aus Pflanzen, allen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Aceton oder Gemischen wie Wasser und Glycerin, etc. die Ketone, welche oberhalb 79° sieden, wie Methylketon, Äthylbutylketon, Valeron etc. bei weitem überlegen.

Eine sehr häufig vorkommende Aufgabe ist das Extrahieren von Fett aus den allerverschiedensten Substanzen. Dabei verfährt man fast immer so, dafs das Material getrocknet, und alsdann in irgend einem Apparat mit Äther extrahiert wird. Der am meisten im Gebrauch befindliche Extraktionsapparat ist der ganz vorzügliche von Soxleht angegebene, den nebst einem Kugelkühler die Abbildung zeigt. Für grössere Extraktionen hatte Verfasser sich ihn aus Kupfer anfertigen lassen. Er hat 4 l Fassungsraum und ist innen verzinnt. Seine untere Öffnung wird, ganz wie beim gläsernen Apparat, mittels eines Korkes auf einem grofsen Rundkolben befestigt. Den Verschlufs bildet ein mit fliegenden Muttern festziehbarer Deckel, der in der Mitte eine Öffnung hat, auf die ebenfalls mittels Kork ein gewöhnlicher Kühler als Rückflufskühler aufgesetzt wird. Damit das zu extrahierende Material nicht den Abflufs verstopft, kommt auf den Boden des metallenen Apparates ein Drahtnetz, über dieses Watte, und dann nochmals ein Drahtnetz. Zur Vermeidung des Springens des Glaskolbens

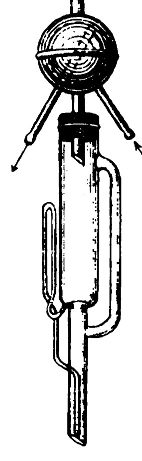


Fig. 72. Extraktionsapparat nach Soxleht mit Kugelkühler.

[1] *D. R.-P.* 104106.

während des langen Erhitzens, kommt er in ein Bad. Als Verfasser so auf einmal einige Kilo Thee mit Wasser extrahierte, diente als Wärmequelle ein bei 170° etwa siedendes Chlorcalciumbad, mit dessen Hilfe sich ein müheloses, tagelanges Extrahieren bewerkstelligen liefs.

Hinsichtlich des Extrahierens von Fett ist zu bemerken, dafs, wenn man Fett aus Fleisch etc. quantitativ extrahieren will, man das getrocknete Fleisch mit trockenem Äther ausziehen mufs, weil nasser Äther auch noch manches andere löst, das sonst schliefslich mitgewogen wird. In solchen Fällen hat man dann statt der Reinfett- eine „Rohfett"-Bestimmung[1] gemacht.

Das absolut quantitative Extrahieren von völlig trockenem feingepulvertem Fleisch, Kasein etc. gelingt übrigens erfahrungsgemäfs nicht. So hat Argutinsky[2] trockenes Fleisch oft eine Woche mit Äther extrahiert. Zwar erhält man bereits am ersten Tage den gröfsten Teil des Fettes, und der Ertrag der Extraktion am zweiten Tage beträgt kaum $^1/_{20}$—$^1/_{30}$ des ersten, doch bleibt auch am dritten und vierten Tage nach Abdunstung des Äthers immer etwas Fett im Rückstand, welches erst am fünften und sechsten Tage wenige Milligramme beträgt. Dann mufs man wohl aufhören, denn auch nach noch weiter fortgesetzter Extraktion gelang es nie, den Äther frei von jeglichem Rückstand zu erhalten. Verfasser hat die gleiche Erfahrung mit bestens getrocknetem und gepulvertem Kasein gemacht.

Weit vorteilhafter als den bis jetzt fast allein in Verwendung befindlichen Äther wird man aber für alle nicht quantitativen Fettextraktionen das Aceton benutzen. Lassen wir den Patentinhaber Viss[3] selbst die Gründe dafür angeben. Er weist darauf hin, dafs, während das Entfetten und Entwässern von Stoffen meist so erfolgt, dafs man den Stoffen erst das Wasser mittels Alkohol und dann das Fett mit Äther entzieht, man sich deshalb hierzu viel besser des Acetons bedient, weil man dann statt zweier Lösungsmittel nur eins braucht.

Dabei bietet die Benutzung des Alkohols noch den Nachteil, dafs die Wiedergewinnung eines hochprozentigen Spiritus, wie er für die Entwässerung unbedingte Notwendigkeit ist, hernach nicht durch einfache Destillation sondern nur unter Verwendung eines Rektifikationsapparats erreichbar ist. Im Laboratorium mufs die Kalkmethode heran.

Aceton dagegen mischt sich mit Wasser, ist gleichzeitig ein ausgezeichnetes Fettlösungsmittel, und kann aus seinen wässerigen Lösungen durch eine einfache Destillation in einem Zustande zurückgewonnen werden, der seine sofortige Wiederverwendung zum Entwässern und Entfetten gestattet.

Demnach gestaltet sich die Entwässerung und Entfettung von Eiweifsstoffen z. B. nach Viss derart, dafs man frischgefälltes und abfiltriertes Kasein in einen Extraktionsapparat bringt, in dem das Casein so lange mit Aceton warm oder kalt extrahiert wird, bis eine Probe fettfrei ist, und nur noch einen geringen Wassergehalt zeigt. Wer wie Verfasser solches frischgefällte Kasein öfters nach der bisherigen Methode mit Alkohol und Äther zu entwässern und zu entfetten gehabt hat, wird die Neuerung ganz zu würdigen wissen.

---

[1] *Z. B.* 35. 566. — [2] *P. Ar.* 55. 351. — [3] *D. R.-P.* 98911. (1898).

Organische Lösungsmittel und anorganische Körper.

Häufig hat man Lösungen anorganischer Körper auf organische Flüssigkeiten namentlich alkoholische Lösungen, wirken zu lassen.

Man wähle, wenn es sich um anorganische Salze handelt, da ihre wässerigen Lösungen meist zu schlechten Ausbeuten Veranlassung geben, hierzu womöglich solche Salze, die in Alkohol löslich sind.

Statt Brom- oder Jodkalium nehme man das in Alkohol leicht lösliche Brom- oder Jodnatrium. Für Sulfocyankalium bietet das in Alkohol sehr leicht lösliche von TSCHERNIAC[1] zuerst empfohlene Baryumsalz einen trefflichen Ersatz. Auch Chlorkupfer, Chlorblei und essigsaures Blei sind z. B. in Alkohol gut löslich, und GABRIEL[2] reinigte unreines Äthylmercaptophtalimid so, dafs er zur heifsen alkoholischen Lösung eine heifse alkoholische Lösung von Bleizucker, welche mit etwas Eisessig geklärt war, gab, worauf die unlösliche Mercaptan-Bleiverbindung ausfiel. Eine den erwähnten Salzen entsprechende Cyanverbindung zur Vertretung des Cyankaliums scheint nicht bekannt zu sein; vielleicht eignet sich das kaum untersuchte Cyancalcium dazu.

RINNE beobachtete[3] bei der Darstellung von Cyanallyl aus Jodallyl und Cyankalium, dafs bei Anwendung von Äthylalkohol als Verdünnungsmittel eine Verbindung von Cyanallyl mit Alkohol $C_3H_5CN + C_2H_6O$ sich bildet, welche als solche bei 173—174° siedet. Als er Allylalkohol nahm, entstand $C_3H_5CN + 3C_3H_6O$, eine Beobachtung, die bis jetzt ganz vereinzelt geblieben zu sein scheint.

Schon im Eingange dieses Abschnitts wies Verfasser darauf hin, dafs es vielleicht in manchen Fällen möglich ist, das anorganische Salz einer Säure durch einen leicht spaltbaren Ester derselben zu ersetzen, wie es sich bei der Darstellung von Diazokörpern der Fettreihe (siehe dort) mit Amylnitrit in alkoholischen Lösungen doch ganz vortrefflich bewährt. Abgesehen von diesem Falle ist das Feld noch als so gut wie ganz unangebaut zu betrachten. Aber Versuche, ob sich nicht auf diesem Wege manches erreichen läfst, was jetzt Schwierigkeiten macht, mögen doch nicht unlohnend sein.

Weiter war schon im Kapitel Krystallisation die Rede davon, dafs Methylalkohol im grofsen Ganzen als Lösungsmittel in der Mitte zwischen Wasser und gewöhnlichem Äthylalkohol steht, und so ist Methylalkohol, wenn Lösung anorganischer Salze in Betracht kommt, meist weit geeigneter als Äthylalkohol. Schon Seite 110 finden wir die Zahlen angegeben, welche zeigen, wie viel besser er Ammoniak, Cyankalium, Jodkalium, Quecksilbercyanid löst, und gerade seine bessere Lösungsfähigkeit für Cyankalium scheint mir für die Herstellung vieler Cyanide, die durch Umsetzung der betreffenden Bromverbindungen mit Cyankalium in alkoholischer Lösung erfolgt, von grofsem Interesse. Wir fahren hier nun in den Angaben LOBRY DE BRUYNS,[4] den Methylalkohol betreffend, fort.

Die Löslichkeit von Natrium in Methylalkohol, oder genauer ausgedrückt von Natriummethylat in ihm ist erheblich gröfser, als jene von Natriumäthylat in Äthylalkohol. Man kann mit Methylalkohol bequem Lösungen bekommen, welche 0,1 bis 0,125 g Natrium im ccm enthalten. Die methylalkoholischen

[1] *B.* 16. 348. — [2] *B.* 24. 1112. — [3] *B.* 6. 389. — [4] *B.* 26. 268.

Lösungen, selbst wenn sie sehr konzentriert sind, haben vor den äthylalkoholischen auch den grofsen Vorzug, dafs sie sich an der Luft nicht bräunen. Doch mufs hierzu bei der Darstellung das Berühren mit organischen Körpern z. B. Korken, vermieden werden. Der Methylalkohol mufs beim Zufügen des Natriums erst abgekühlt, später erwärmt werden. Solche Lösungen sind dann nach 6 Monaten noch unverändert, selbst ihr Titer zeigt nach dieser Zeit noch keine Abweichung.

Aus dem verschiedenen Verhalten der zwei konzentrierten Alkylatlösungen dem Sauerstoff der Luft gegenüber geht hervor, dafs Natriumäthylat leichter oxydiert wird, (sein Alkoholgehalt leichter in Aldehyd übergeht), dafs es also stärker reduzierende Eigenschaft besitzt als Natriummethylat, was bei der Reduktion von Nitroverbindungen von Interesse ist.

Während Chlor auf Äthylalkohol aufs heftigste einwirkt, indem beim Einleiten in 50 ccm von ihm die Temperatur nach 9 Minuten seinen Siedepunkt erreichte, war die des Methylalkohols nach 12 Minuten erst um 8° gestiegen. Methylalkohol löst bei 0° 27 % bei —11,5° 42 % Chlor.

Fügt man zu 10 ccm Äthylalkohol 0,5—1 ccm Brom, so treten starke Erwärmung und Aldehydgeruch auf. Beim Methylalkohol ist unter gleichen Umständen keine Einwirkung bemerkbar. Man kann auch gröfsere Mengen Brom zu Methylalkohol giefsen, wenn man nur für Abkühlung Sorge trägt. Eine Mischung, die 61,7 % Brom enthielt, zeigte nach 78 Tagen noch einen Gehalt von 57 % Brom.

Jod wird von beiden Alkoholen in ziemlich gleichen Mengen gelöst. Es wirkt auf Äthylalkohol langsam, auf Methylalkohol nicht mefsbar ein.

Die Hygroskopizität des Methylalkohols ist etwas gröfser als die des Äthylalkohols. Unter gleichen Bedingungen waren an der Luft 150 ccm Methylalkohol in 24 Stunden bis auf 73 verdunstet und hatten 4,5 g Wasser absorbiert. Von 150 ccm Äthylalkohol waren noch 105 vorhanden, welche 3,4 g Wasser enthielten.

Indem Methylalkohol auch Hydroxylaminchlorhydrat löst, kamen Bamberger und Renaud[1] folgender Art zu einer Lösung von **freiem Hydroxylamin** in ihm. Sie lösten nämlich 3,55 g scharfgetrocknetes Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Methylalkohol, und gaben zur Lösung unter Eiskühlung eine konzentrierte methylalkoholische Lösung von Natriummethylat, welche aus 3,7 g Metall hergestellt war.

Im vorangehenden Abschnitte besprochene Lösungsmittel etc. und gelöste Substanzen etc.

Aceton S. 144.
Äther S. 140.
Äthylalkohol S. 145.
Alaunlösung S. 142.
Aldehyde, aromat. S. 136.
Alizarin S. 142.
Amidoazotoluol S. 140.
Amidodialkylanilin S. 139.
Amidodimethyltoluidin S. 139.
Amylacetat S. 140.
Amylnitrit S. 136.
Anilin S. 139.
Bariumsulfocyanat S. 145.
Benzoesäureester S. 140.
Bleiacetat S. 145.
Bleichlorid S. 145.
Boraxlösung S. 142.
Borneol S. 140.
Bromnatrium S. 145.
Chloralhydrat S. 139.
Chlorkohlenstoff S. 140.
Chloroform S. 136.
Diazoamidotoluol S. 140.
Eisessig S. 140.
Essigester S. 140.

[1] *B.* 28. 1683.

Eiweifs S. 143.
Fett S. 143.
Fleisch S. 144.

Glykol S. 141.
Guajakol S. 136.

Hydroxylamin S. 146.

Infusorienerde S. 140.
Jodnatrium S. 145.

Kasein S. 144.
Kampher S. 141.
Kreolin S. 142.
Kresol S. 142.
Kupferchlorid S. 145.

Lösung von
Natriumkresotinat S. 142.
Natriumnaphtylsulfinat S. 142.
Natriumsalicylat S. 142.
Natriumphenylxylyläthansulfonat S. 142.
Lysol S. 142.

Menthol S. 141.
Methylalkohol S. 145.
Methylamidokrotonsäureanilid S. 140.
Methylmalonsäureester S. 140.
Methoxybenzaldehyd S. 138.

Naphtalin S. 142.
Naphtylendiamin S. 139.
Natriumbisulfit S. 143.
Natriummethylat S. 145.
Natriumnitrit S. 136.

Oxime S. 141.

Paraffin S. 141.
Phenanthren S. 140.
Phenol S. 138.
Phenylhydrazin S. 136.
Pikolin S. 139.
Purpurin S. 142.
Pyridyltrichlorid S. 139.

Sand S. 140.
Sandelholz S. 142.
Santalin S. 142.
Schwefelkohlenstoff S. 140.
Seifenlösung S. 142.

Talkum S. 140.
Teeröle S. 142.
Toluidin S. 140.
Tolylnaphtylendiamin S. 139.

Vanillin S. 137.

Xylol S. 140.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Grundlagen der Methoden.
Anwendung der verschiedenen Methoden.
Verfahren von Hofmann: Anwendung der Luftleere.
Verfahren von V. Meyer: Luftverdrängung.
Verfahren von Beckmann: a) Gefriermethode.
b) Siedemethode.

Man führt zur Zeit Molekulargewichtsbestimmungen aus:

a) mittels Bestimmung des spezifischen Gewichts der Körper im Gaszustande (ehemals Dampfdichtebestimmung genannt).
b) mittels der Methode der Gefrierpunktserniedrigung.
c) mittels der Methode der Siedepunktserhöhung.

Von den zahlreichen Ausführungsarten, die für die Bestimmung der Dampfdichte, also der Methode *a*, im Laufe der Jahre angegeben worden sind, führen wir nur noch die zwei an, welche in ihrer Art nicht mehr übertroffen worden sind, nämlich die HOFMANNsche, die mit der TORICELLIschen Lehre zu arbeiten gestattet, und das VICTOR MEYERsche Luftverdrängungsverfahren. Weitere Methoden kommen gegenwärtig nicht mehr in Betracht, und wenn wir in der vorigen Auflage noch drei andere, im Anschlufs an die damaligen Anschauungen von VICTOR MEYER[1] über diesen Punkt wiedergegeben haben, so können wir diese nunmehr fortlassen.

[1] *B.* 15. 2777.

Die Grundlagen der drei Methoden.

a) Die Gasdichtebestimmungsverfahren gehen auf das BOYLE-MARIOTTEsche Gesetz zurück. Diesem zufolge verhalten sich alle Gase gegen Temperatur und Druck gleich. Das ist nur verständlich, wenn in gleichen Raumteilen aller Gase gleich viele Moleküle vorhanden sind. Folglich findet man das Molekulargewicht aller unzersetzt gasförmigen Substanzen, wenn man das spezifische Gewicht ihrer Gase mit dem des Wasserstoffgases, dessen Gewicht man gleich 1 setzt, vergleicht. Da aber, wenn man das spezifische Gewicht des Wasserstoffgases gleich 1 setzt, sein Molekulargewicht gleich 2 ist, weil das Molekül Wasserstoff aus zwei einzelnen Atomen H besteht, mufs man, um die Molekulargewichte vergleichen zu können, die durch Vergleichung mit dem Wasserstoffgas gefundenen spezifischen Gewichte der Gase mit 2 multiplizieren. Die spezifischen Gewichte der bei gewöhnlicher Temperatur konstanten Gase findet man ganz einfach durch direkte Wägung, mit der also, wenn man sie mit 2 multipliziert, auch zugleich ihr Molekulargewicht festgestellt ist. Da wir aber keine Wagen besitzen, welche heifse, mit den Gasen der betreffenden Substanzen gefüllte Gefäfse direkt zu wägen gestatten, so mufs für alle bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmigen Körper, die aber durch Erwärmen unzersetzt in den gasförmigen Zustand übergeführt werden können, die direkte Wägung durch etwas anderes ersetzt werden. Diesem Zwecke dienen somit die gesamten in Vorschlag gekommenen Methoden der Dampfdichte, welche allesamt das durch direkte Wägung im Gaszustande nicht feststellbare spezifische Gewicht der Substanzen durch Rechnung zu finden ermöglichen.

b u. c) Die Möglichkeit der Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung beruht auf dem „osmotischen Druck“; nämlich darauf, dafs in einem Lösungsmittel befindliche Moleküle einer gelösten Substanz das Bestreben haben, sich in dem Lösungsmittel ganz gleichmäfsig zu verteilen, gerade so, wie sich Gase in dem Raume, in dem sie sich befinden, völlig gleichmäfsig ausbreiten, so dafs die Gröfse der Moleküle hinsichtlich des osmotischen Drucks keine Rolle spielt, sondern hierfür nur ihre Anzahl in Betracht kommt.

Die Gefrierpunktsmethode gründet sich nun speziell auf Folgendem: Erstens gefrieren Lösungen bei niedrigerer Temperatur als das Lösungsmittel für sich allein gefriert. Zweitens entspricht die durch die gelöste Substanz herbeigeführte Gefrierpunktserniedrigung genau der Konzentration der Lösung. Drittens wird der Gefrierpunkt eines Lösungsmittels durch eine bestimmte Anzahl gelöster Moleküle um den gleichen Betrag herabgedrückt, ganz gleich wie diese Moleküle an sich beschaffen sein mögen, ganz gleich also, um es anders anszudrücken, welche Substanz auch in Lösung gebracht ist. Es ist wohl kaum nötig hervorzuheben, dafs mit diesem Lösen keine chemische Einwirkung der Substanzen aufeinander verbunden sein darf.

Die Siedepunktsmethode beruht auf den gleichen, soeben für die Gefrierpunktsmethode mitgeteilten Prinzipien, nur in entsprechender Weise auf sie übertragen. Also erstens sieden Lösungen höher als das lösende Mittel allein siedet. Zweitens entspricht die durch die gelöste Substanz herbeigeführte Siedepunktserhöhung genau der Konzentration der Lösung.

Drittens wird der Siedepunkt eines Lösungsmittels durch eine bestimmt Anzahl gelöster Moleküle um den gleichen Betrag erhöht ganz unabhängi von der Beschaffenheit dieser Moleküle an sich.

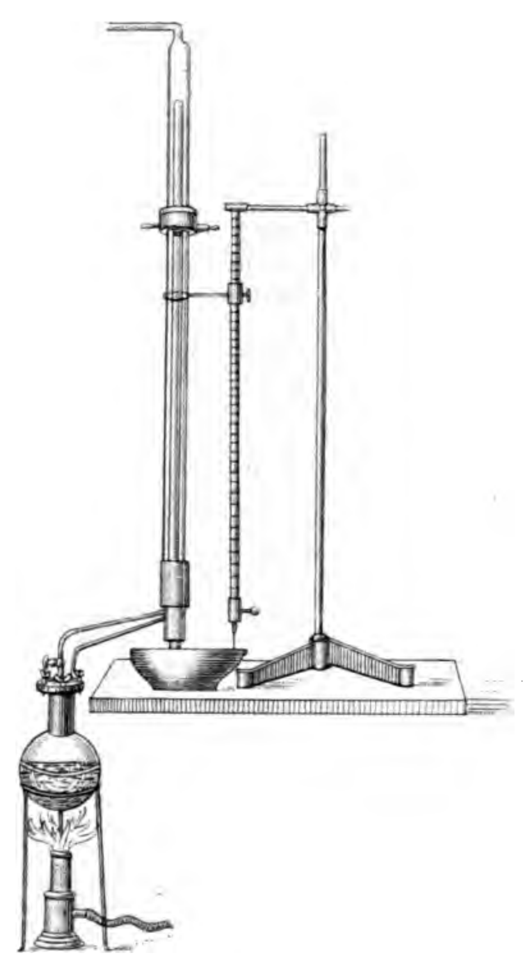


Fig. 73. Apparat zur Bestimmung der Gasdichte nach HOFMANN.

Anwendung der Methoden.

Von den 5 Methoden, die wir nunmehr beschreiben werden, ist ohne Zweifel das HOFMANNsche Verfahren das komplizierteste, aber es erfordert ganz wie das recht bequeme von VICTOR MEYER sehr wenig Substanz. Beide haben den grofsen Nachteil, überhaupt nur für unzersetzt flüchtige Körper brauchbar zu sein, während die Gefrier- und Siedepunktsmethoden nur die Löslichkeit des zu untersuchenden Körpers in einem für ihn indifferenten Lösungsmittel verlangen.

Die Siedemethode hat vor der Gefriermethode den Vorzug, das in kalten Lösungsmitteln zu schwer lösliche Substanzen sich nach ihr noch oft mühelos untersuchen lassen. Weil aber die Siedepunktskonstanten kleiner sind als die Gefrierpunktskonstanten, geben bei ihr die ungenauen Ablesungen am Thermometer zu gröfseren Ungenauigkeiten Veranlassung, als bei der Gefriermethode. Letztere wird deshalb für schon in der Kälte im Lösungsmittel leicht lösliche Substanzen wo gröfsere Genauigkeit notwendig ist, in Anwendung bleiben, wenn auch ihre Ausführung mehr Aufmerksamkeit als die Siedemethode erfordert.

Methode von A. W. Hofmann[1] zur Gasdichtebestimmung im luftverdünnten Raume.

Man füllt eine etwa 1 m lange Glasröhre, deren eines Ende man vor der Lampe zugeschmolzen hat, mit Quecksilber, stülpt sie unter Quecksilber

[1] *B.* 1. 198 u. 9. 1304.

um, so dafs man in der Röhre einen luftleeren Raum von etwa 25 cm h und bestimmt die Höhe der Quecksilbersäule in dem Rohre über dem Spieg des Quecksilbers in der Wanne als Barometerstand. Dabei ist vorausgeset dafs, wie es das Verfahren durchaus verlangt, Röhre sowohl wie Quecksilb völlig rein[1] und trocken sind. Alsdann bringt man die abgewogene Substa in einem kleinen Fläschchen in die Röhre, in der das Fläschchen in die Hö steigt, und umgiebt diese mit einem Mantel, welcher oben in ein rec winkelig abgebogenes Rohr endigt. Der Dampf der als Heizflüssigk dienenden Materialien tritt unten ein (Fig. 73), und was sich kondensie läuft in den Siedekolben zurück: etwaige Dämpfe können oben durch d Rohr entweichen. Sobald die Substanz in den gasförmigen Zustand überge drückt sie das Niveau des Quecksilbers herab. Nachdem dieses statio geworden ist, stellt man das Pendelkathetometer ein und klebt, der Einstellu entsprechend, nach dem Erkalten des Apparates und der Entfernung d Glasmantels, einen Papierstreifen auf die Glasröhre. Man hat auf die We das Volum bestimmt, welches der Dampf am Schlusse des Versuchs einnah Um dieses Volumen in Kubikcentimetern zu wissen, hat man die Röhre n noch bis zur Marke mit Quecksilber zu füllen und das so erhaltene Que silbervolum auf einer Wage, welche noch ein halbes Gramm angiebt, wägen. Der Quotient des Gewichts in Grammen durch das Volumgewi des Quecksilbers giebt das Volum in Kubikcentimetern.

Die Höhe der Quecksilbersäule über dem Niveau des in der Sch befindlichen Quecksilbers ist bestimmt, und das bei der Temperatur d Heizdampfes festgestellte Volumen wird auf 0° und 760 mm Barometersta umgerechnet. Dies geschieht nach folgender Formel, welche das spezifisc Gewicht des Dampfes auf Wasserstoff gleich 1 berechnet angiebt.

$$D = \frac{760\,(1 + 0{,}00365\,t')\,p}{V \cdot 0{,}0012934 \cdot B}$$

$$B = \frac{b}{1 + 0{,}00018\,t} - \left(\frac{b'}{1 + 0{,}00018\,t''} + \frac{b''}{1 + 0{,}00018\,t'} + s\right).$$

Es ist hierbei

D = das gesuchte spezifische Gewicht.
V = das Volumen des Dampfes bei t'.
t = die Zimmertemperatur.
t' = die Dampftemperatur.
t'' = die mittlere Temperatur der kalten nicht vom Dampf bespülte Quecksilbersäule.
p = das Gewicht der angewandten Substanz.
b = der auf 0° reduzierte Barometerstand.
b' = Höhe der Quecksilbersäule unterhalb des Dampfmantels.
b'' = Höhe der Quecksilbersäule innerhalb des Dampfmantels b der Versuchstemperatur t'.
s = Spannkraft des Quecksilberdampfes bei der Dampftemperat 0,00018 ist der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers.

[1] Quecksilber reinigt man am bequemsten durch Destillation im luftleeren Rau in dem von KERSTEN, *Zeitschrift für Instrumentenkunde.* 1888. 136. angegeben Apparate.

Spannkraft des Quecksilberdampfes in Millimetern (nach REGNAULT).

Temp.	Spannkr.	Temp.	Spannkr.	Temp.	Spannkr.
100°	0,75	180°	11,00	260°	96,73
120°	1,53	200°	19,90	280°	155,17
140°	3,06	220°	34,70	300°	242,15
160°	5,90	240°	58,82	320°	368,73

Methode von Viktor Meyer zur Gasdichtebestimmung durch Luftverdrängung.

Denkt man sich[1] ein Gefäfs von der in der Fig. 74 wiedergegebenen Form mit ungefähr 100 ccm Inhalt durch einen stets bis zu derselben Tiefe einzutreibenden Kautschukpfropfen, an dessen Stelle später ein Hahn getreten ist, verschlossen, in den Dampf einer siedenden Flüssigkeit, oder wenn es sich um sehr hohe Temperaturen handelt, in ein Metallbad getaucht, so wird nach einiger Zeit der Erhitzung die Temperatur konstant werden. Es wird also aus der Abflufsröhre *a* bei *f* keine Luft mehr austreten, was leicht daran zu erkennen ist, dafs über der in einer Wanne unter Wasser befindlichen Öffnung *f* keine Blasen mehr aufsteigen. Wird alsdann über *f* eine mit Wasser gefüllte graduierte Röhre gestülpt, der Hahn *d* geöffnet, die abgewogene Substanz hineingeworfen und *d* schnell wieder verschlossen, so wird, vorausgesetzt dafs die Temperatur hoch genug ist, die Substanz verdampfen und eine ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmenge bei *f* austreten, die mit der geteilten Röhre gemessen werden kann. Damit das herabfallende Substanzfläschchen den Boden des Luftgefäfses nicht zertrümmere, ist derselbe mit etwas Sand oder Asbest bedeckt. Ist die Menge der Substanz so klein, dafs der Dampf nur den unteren Teil des Gefäfses erfüllt, und geht die Verdampfung sehr schnell vor sich, so wird der durch die Diffusion des Dampfes entstehende Fehler sehr gering werden.

Der spezielle Apparat[2] hat dann folgende Form erhalten. Das Gasentbindungsrohr *a* ist so eng wie möglich gewählt worden. Sein Durchmesser beträgt 1 mm, seine Länge 140 mm. Die Substanzmenge wird so gewählt, dafs ihr Dampf weniger als die Hälfte vom Rauminhalt des Glasapparats *b* einnimmt. Dieser letztere besteht aus einem cylindrischen Gefäfs von ca. 100 ccm Inhalt und 200 mm Höhe, an welches ein Glasrohr von 600 mm Länge und 4—6 mm lichter Weite angeschmolzen ist. In einer Höhe von 500 mm ist das enge Gasentbindungsrohr *a* angeschmolzen. Arbeitet man bei Temperaturen bis zum Siedepunkt des Diphenylamins (310°), so wird das Gefäfs in einen Glaskolben eingehängt, dessen Kugel etwa 80 ccm fafst, und dessen Hals ca. 520 mm Länge und 40 mm Durchmesser hat. Als Heizflüssigkeiten dienen auch hier: Wasser, Toluol (Sdp. 111°), Xylol (Sdp. 140°), Anilin (Sdp. 183°), Äthylbenzoat (Sdp. 213°), Amylbenzoat (Sdp. 262°), α-Naphthylamin (Sdp. 300°) und Diphenylamin (Sdp. 310°). Die Körper brauchen übrigens nicht rein zu sein, da beim Kochen unter Rückflufs ja auch Gemische konstante Siedetemperatur annehmen, und der Grad dieser bei der Rechnung nicht in Betracht kommt.

---

[1] *B.* 11. 1867. — [2] *B.* 11. 2254.

Für Temperaturen über 310° hält man eiserne, unten zugesc Röhren (Gasröhren) als Dampfmäntel vorrätig,[1] in welchem etwas A (Sdp. 335°), Antrachinon (Sdp. 368°) und Schwefel (Sdp. 444°) allemal parat gehalten werden. Für noch höhere Temperatur (518 eine Eisenröhre mit Phosphorpentasulfi ches man, weil es nicht luftbeständig ist mäfsig frisch bereitet, indem man rote phor und Schwefel im Verhältnis vo 5 Gewichtsteilen zusammenschmilzt und dukt ohne Reinigung verwendet.

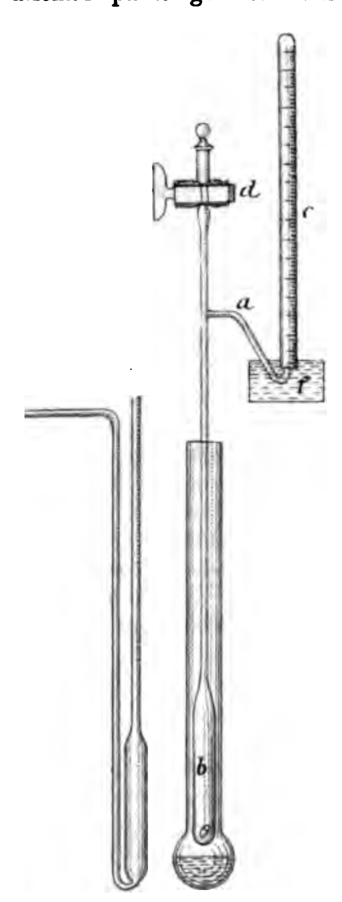


Fig. 74. Apparat zur Bestimmung der Gasdichte nach V. MEYER.

Für noch höhere Temperaturen, bei organischen Substanzen wohl ka kommen werden, dient ein Bad von g zenem Blei.[3]

Die Ausführung der Dampfdicht mung beginnt damit, das Glasgefäfs *b*, Inhalt nicht bekannt zu sein braucht, Dampfmantel einzuführen. Auf dem B Gefäfses hat man, wie bereits erwähn Asbest, Sand oder wohl auch Quecks bracht. Das Entbindungsrohr *a* läfst einer Wanne unter Wasser münden, d Öffnung des Glasapparats trägt als V die MAHLMANN'sche Fallvorrichtung,[4] darinbesteht, dafs sich oben im H Apparats, wenige Centimeter unter dem ein Glashahn mit sehr weiter Durch befindet, welche das Eimerchen bequem kann. In den kleinen Raum zwischen und Stopfen wird die abgewogene Subst dem Konstantwerden der Temperatur und durch Drehung des Hahnes wird dafs sie in das Gefäfs stürzt. Darau man sogleich eine bereits in der Wan stehende, mit Wasser gefüllte graduiert wie sie für Stickstoffbestimmungen die die Mündung des Entbindungsrohrs. N 1/4 Minute verdampft die Substanz un in raschem Strome eine ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmeng Röhre. Sobald keine Luftblasen mehr auftreten, öffnet man den stellt die Mefsröhre in einen geräumigen, mit Wasser gefüllten Cyli dafs das Niveau innerhalb und aufserhalb des Rohrs gleich steht, li einiger Zeit das Luftvolumen ab, notiert Barometerstand und Tempe Wassers im Cylinder, und hat nun alle Daten zur Berechnung der die sich aus der Formel

[1] *B.* 17. 1335.
[2] Die Verwendung des Phosphorpentasulfids für Dampfdichtebestimmun schon von HITTORF (*Pogg. Ann.* 126. 193) her.
[3] *B.* 11. 2255. — [4] *Z. P.* 1. 157.

$$D = S \frac{(1 + 0{,}003665\, t) . 587780}{(B - w) . V}$$

ergiebt.

Es ist hierbei:

S = Gewicht der angewandten Substanz.
B = der auf 0° reduzierte Barometerstand.
w = Tension des Wasserdampfs bei der Temperatur t.
V = das gemessene Luftvolum.
t = die Temperatur des Zimmers bezw. des Wassers im Cylinder.

Das Abwägen der zu untersuchenden Körper geschieht in Eimerchen; feste Substanzen bringt man in die Form von Stäbchen, die man ohne Anwendung eines Gefäſses in den Apparat stürzen läſst. Ihre Bereitung gelingt bei schmelzbaren Substanzen mit groſser Leichtigkeit folgendermaſsen:[1] Man bringt die zu untersuchende Substanz in einem Schälchen zum Schmelzen und saugt von der geschmolzenen Masse in einer ca. 2 mm weiten und 6 cm langen Glasröhre so viel auf, daſs dieselbe etwa $^2/_3$ damit gefüllt ist. In der kalten Glasröhre erstarrt die flüssige Masse meist sehr rasch und haftet, wenn gänzlich fest geworden, nur noch an einzelnen Stellen des Glases. Bewegt man nun ein solches Röhrchen über einer kleinen Flamme hin und her, daſs die im Innern befindliche Substanz nur an den Stellen, an welchen sie das Glas berührt, eben zu schmelzen beginnt, so läſst sich mittels eines Drahtes ohne Schwierigkeit die ganze Masse in Form eines gleich dicken Stäbchens aus der Röhre hinausschieben. Die Anwendung derartiger Stäbchen empfiehlt V. Meyer wegen der überaus groſsen Bequemlichkeit beim Aufbewahren, beim Abwägen und beim Einführen in den Dampfdichtebestimmungsapparat ganz allgemein. Man verwendet höchstens 0,1 g Substanz, damit ihr Dampf sicher weniger als 50 ccm beträgt.

Bei Körpern, auf welche Sauerstoff einwirkt, füllt man das Gefäſs *b* (Fig. 74) vor dem Versuche an Stelle der Luft mit trockenem Stickstoff, welchen man mittels einer Glasröhre, die bis auf den Boden des Gefäſses reicht, bis zur völligen Verdrängung der Luft einleitet; oder man bedient sich solcher Gefäſse, welche ein in der abgebildeten Art angeschmolzenes Glasrohr[2] tragen, das den Stickstoff vom Boden aus einzuleiten gestattet.

Zur Darstellung von sehr reinem Stickstoff in groſsen Mengen verfährt man nach Berthelot und Recoura[3] am besten so, daſs man den Sauerstoff der Luft zunächst durch metallisches Kupfer und Ammoniak und hernach völlig durch Kupferchlorür absorbiert. Solcher Stickstoff wird durch den elektrischen Funken in keiner Weise beeinflusst.

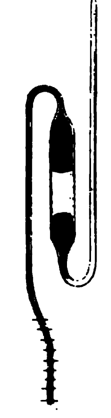
Methoden von Beckmann zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode und nach der Siedemethode.

Das Thermometer.

Für beide Bestimmungsarten werden besondere, von Beckmann für den Zweck angegebene Thermometer verwendet. Sie gestatten, sie für jede Temperatur, die bei diesen Bestimmungen vorkommt, benutzen zu können. Dabei

[1] *B.* 23. 133. — [2] *B.* 21. 688. — [3] *B.* 26. *R* 173.

umfaſst die eigentliche Teilung nur etwa 5 bis 6 Grade, die ihrerseits in hundertstel Grade geteilt sind. Da die Länge jedes Grades etwa 4 cm beträgt, so kann man, indem man die Skala mit der Lupe abliest, noch die zehntel der hundertstel Grade ablesen, und so ein tausendstel Grad noch mit Sicherheit schätzen. Erreicht wird dieses dadurch, daſs oben über der Kapillare ein birnförmiges Gefäſs angeschmolzen ist, in dem sich etwas überschüssiges Quecksilber befindet, wie wir es auf der Abbildung 75 sehen. Den in der Erweiterung befindlichen Quecksilbervorrat kann man nach Belieben mit dem Quecksilberfaden der Kapillare vereinigen oder von ihm trennen. Sei der Schmelzpunkt des Lösungsmittels t^0, der Wert in Graden der Erweiterung $a = t'$, und der Punkt Skala, auf den man das Thermometer einzustellen wünscht $= t''$, so erwärme man das Thermometer in einem Bade von der Temperatur $t + t' + t''$, und klopfe das herausfallende Quecksilber ab.


Fig. 75. Birnförmiges Reservegefäſs des Thermometers.

Der Quecksilbervorrat in dem Thermometer ist so groſs, daſs davon beim Eintauchen in das Eis die Kapillare bis zum oberen Teil der Skala gefüllt wird. Gesetzt nun, man wolle Gefrierpunktsbestimmungen in Eisessig ausführen, so muſs so viel Quecksilber aus der Kapillare entfernt werden, daſs bei 16^0 und darunter Ablesungen gemacht werden können. Zu dem Behufe taucht man das Instrument in Wasser von $17-18^0$, und schleudert darauf das aus der Kapillare ausgetretene Quecksilber durch einen kurzen Stoſs nach abwärts auf den Boden des Reservegefäſses. Beim Abkühlen wird nun die Temperatur auf der Skala ablesbar werden, wenn nicht, wird das Abschleudern wiederholt. War zuviel Quecksilber entfernt, so läſst sich der Schaden schnell wieder gut machen, indem man durch leichtes seitliches Anklopfen an das Reservegefäſs Quecksilbertröpfchen in die Nähe der Kapillare verspritzt und diese mit dem durch Wärme überzutreibenden Quecksilberfaden zusammenfliessen läſst, bis derselbe beim Abkühlen die gewünschte Länge zeigt. Die Vereinigung des gesamten Quecksilbervorrats geschieht leicht, indem man das Thermometer umkehrt, etwas Quecksilber in das Reservegefäſs treten läſst und nun schwach nach unten aufstöſst. Ein Zurückfallen des abgetrennten Quecksilbers ist bei der getroffenen Anordnung ausgeschlossen, aber auch ein Loslösen des Quecksilbers von der Kapillare, wenn es teilweise in das Reservegefäſs übergetreten ist, findet beim Arbeiten niemals statt. Man kann also auch etwaige schwerlösliche Körper sonder Bedenken ohne Entfernung des Thermometers durch höheres Erwärmen und Rühren in Lösung bringen.

Damit das Thermometer bei Temperaturen von 100^0 und darüber sich von Unregelmässigkeiten dauernd frei halte, muſs nach späteren weiteren Angaben Beckmanns[1] bei der Herstellung das Quecksilber aufs Sorgfältigste ausgekocht und die Luft so weit als irgend möglich entfernt werden. Die von Götze-Leipzig gefertigten Instrumente waren nach mehrjährigem Gebrauch bei den verschiedensten Temperaturen noch fehlerfrei. Nebenstehend ist die von Beckmann zuletzt angegebene für Siedepunkts- und Gefrierpunktsbestimmungen Verwendung findende spezielle Form abgebildet.

[1] *Z. P.* 15. 672.

Über die Handhabung dieser Thermometer sagt er weiter Folgendes. Das Quecksilber kann aus dem Hauptgefäſs in das Reservegefäſs durch Erwärmen im Dampf des Lösungsmittels, in einem Ölbad oder auch, mit einiger Vorsicht, über freier Flamme gebracht werden. Um das in den oberen Teil des Reservegefässes übergetretene Quecksilber von der Kapillare abzuschleudern, klopft man das mit der einen Hand in der Mitte gefaſste Thermometer mit dem oberen, das Reservegefäſs enthaltenden Ende leicht gegen die andere Hand. So wenig empfindlich das an der Kapillare hängende Quecksilber gegen Aufstoſsen des Instrumentes in senkrechter Richtung ist, so leicht gelingt es durch Anklopfen Quecksilber abzulösen. Steht beim folgenden Erhitzen auf den Siedepunkt des Lösungsmittels der Kapillarfaden nicht an der gewünschten Stelle der Skala, so wird entweder aufs neue Quecksilber abgeschleudert oder davon dadurch in die Kapillare zurückgeführt, daſs man durch Anklopfen ein geeignet groſses Quecksilbertröpfchen an die Kapillare bringt und durch Erwärmen des Hauptgefäſses eine Vereinigung seines Quecksilbers mit dem an der Kapillare befindlichen bewirkt. Schlieſslich nimmt man gewöhnlich alle im Reservegefäſs etwa verspritzten Tröpfchen Quecksilber mit der am Boden befindlichen Masse desselben auf.

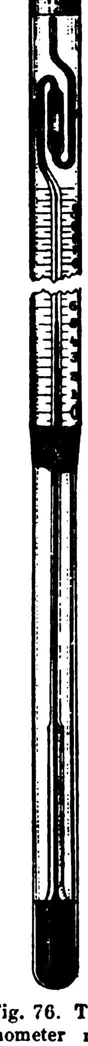


Fig. 76. Thermometer nach BECKMANN für Molekulargewichtsbestimmungen. Skala in Wirklichkeit 25 bis 30 cm lang.

Auſser durch Erwärmen kann das Quecksilber auch dadurch in das Reservegefäſs übergeführt werden, daſs man das Thermometer umkehrt und dessen Metallkappe so lange leicht nach unten aufstöſst, bis sich im Hauptgefäſs das Quecksilber an einer Stelle von der Glaswand ablöst und so weit in die Kapillare getrieben wird, daſs es darin von selbst weiter abwärts flieſst. Beläſst man das Thermometer in dieser Stellung, so füllt sich schlieſslich das Reservegefäſs vollkommen. Kehrt man darauf mit der Vorsicht, daſs Quecksilber nicht von der Kapillare abfällt, das Thermometer um, so flieſst das Quecksilber aus dem Reservegefäſs wieder ab. Soll also Quecksilber aus dem Reservegefäſs entfernt werden, so braucht man nur durch Umkehren und Abflieſsenlassen von Quecksilber aus dem Hauptgefäſs das Metall mit dem an die Kapillare geschleuderten Teil desselben zu vereinigen und sodann das Thermometer wieder in normale Stellung zu bringen. Hieraus ergiebt sich auch, wie solche Thermometer wieder in Ordnung gebracht werden können, welche beim Versand, wie mehrfach geglaubt wurde, unbrauchbar geworden sind. Beim Verschicken kommt es leicht vor, daſs sich durch Umkehren und Erschüttern das Reservegefäſs ganz mit Quecksilber füllt, dann aber durch erneutes Umstürzen der Kapillarfaden am Reservegefäſs reiſst und zurückflieſst.

Man hat versucht durch Erwärmen des Haupt- oder des Reservegefäſses eine Vereinigung des Quecksilbers zu bewirken, dabei zumeist aber das Thermometer zu Schaden gebracht. Durch Umkehren des Thermometers und Abfliessenlassen des Quecksilbers erreicht man diese Vereinigung ohne Schwierigkeit.

Weiter macht BECKMANN darauf aufmerksam, dafs bei Arbeiten unterhalb Zimmertemperatur gelegentlich aus folgendem Grunde Störungen entstehen können. Wird das Reservegefäfs, während es im oberen Teile Quecksilber enthält, einseitig stärker erwärmt, z. B. durch Stellen in die Sonne, so bedeckt sich die kältere Seite allmählich mit einem Anflug von Quecksilber. Durch Abdestillieren des Metalls mufs aber natürlich die Einstellung des Thermometers verändert werden.

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung.

Der von BECKMANN[1] hierfür angegebene Apparat hat folgende Gestalt. Das Gefäfs, welches die zu prüfende Flüssigkeit aufnimmt, besteht aus einem starkwandigen grofsen Probierrohr, welches seitlich einen Stutzen trägt, behufs Einfüllung der Substanz. Um eine Bestimmung auszuführen, giebt man in das zuvor mit einigen scharfkantigen Platinschnitzeln beschickte und tarierte Probierrohr, welches bis zum Stutzen etwa 25 ccm fafst, ungefähr 15 g Lösungsmittel, trocknet den oberen Teil des Rohrs mittels Filtrierpapier und wägt nun bis auf Centigramme genau. Nachdem der aus dickem Platindraht bestehende Rührer eingelassen ist, wird das Thermometer vermittelst Kork aufgesetzt. Um das Probierrohr befestigt man zunächst mit Kork einen weiteren Cylinder *B*, der als Luftmantel dient, erst dieser wird in das Batterieglas eingesenkt, welches mit Kühlflüssigkeit gefüllt ist.

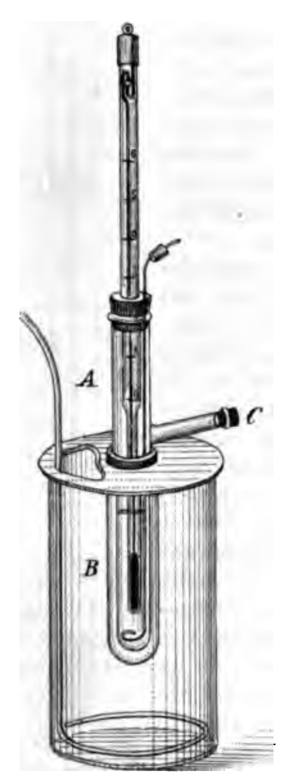


Fig. 77. Apparat zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung.

Zweckmäfsig hält man die Temperatur in dem Batterieglase etwa 2—5° unter dem Erstarrungspunkt der zu prüfenden Flüssigkeit. Beim Arbeiten mit Eisessig läfst sich eine zu hohe Temperatur durch Einwerfen von Eisstücken und Umrühren mit dem äufseren Rührer herabdrücken. Wird Benzol, welches bei rund 5,5° schmilzt, verwendet, so füllt man das äufsere Glas zum grofsen Teil mit Eisstücken, und läfst es dann voll Wasser laufen. Die Sorge um die äufsere Temperatur fällt hier bei genügend vorhandenem Eis fort, bis der Gefrierpunkt der zu prüfenden Lösung unter 2° sinkt. Wird stärkere Abkühlung nötig, wie es bei der Anwendung von Wasser von vornherein der Fall ist, so giebt man zu der Mischung von Eis und Wasser im äufseren Gefäfs unter Umrühren so viel Kochsalz, bis die gewünschte Temperatur erreicht ist. Ein beständiges Sichtbarbleiben des Gefriergefäfses ist ganz überflüssig. Nach einiger Übung braucht man die äufsere Temperatur gar nicht mehr mit dem Thermometer

[1] *Z. P.* 2. 639 (1888).

zu kontrollieren. Die Schnelligkeit, mit welcher die Temperatur im innern Gefäfse sinkt, genügt zur Beurteilung.

Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit unter ihren Gefrierpunkt wird für den Beginn der Krystallisation Sorge getragen und das bei beständigem Rühren nun rasch steigende Quecksilber des Thermometers giebt in seinem höchsten Stand den Gefrierpunkt an.

Zur Einleitung der Krystallabscheidung wurde anfangs etwas von dem gefrorenen Lösungsmittel zugegeben. Welche Mifsstände dieses aber mit sich bringt, liegt auf der Hand. Ein kleines Partikelchen festes Benzol oder Wasser zu einem bestimmten Zeitpunkt ins Gefriergefäfs zu bringen, hält schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur schwer, im Hochsommer zeigt sich auch für den Eisessig die gleiche Unbequemlichkeit. Gröfsere Partikel würden aber das Lösungsmittel in schwer kontrollierbarer Weise vermehren. Daraufhin wurde dann das Einwerfen von Krystallen überhaupt zu vermeiden gesucht.

Deshalb ist später, um einer Überkühlung des Lösungsmittels möglichst vorzubeugen, das Probierrohr mit Platinschnitzeln und mit einem auf- und abgehenden Erschütterungen erzeugenden Rührer versehen worden. Bei Anwendung von Benzol hat dieses den Erfolg, dafs der Quecksilberfaden nur wenige hundertstel Grade unter den Gefrierpunkt sinkt, um sich infolge einer geringen feinpulverigen Krystallausscheidung alsbald sehr genau auf den Gefrierpunkt einzustellen. Eisessig läfst sich unter diesen Bedingungen etwas stärker, bis zu 0,5°, Wasser bis zu 1° überkühlen. Für die Bestimmung des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels ist die in letzteren beiden Fällen auftretende stärkere Eisabscheidung ohne Belang.

Nachdem der Gefrierpunkt des Lösungsmittels auf diese Weise bestimmt und nach Auftauen des abgeschiedenen Eises durch wiederholte Bestimmung auf seine Konstanz geprüft worden ist, wird die zu untersuchende Substanz durch den Stutzen eingeführt und nach erfolgter Lösung — dem Stutzen anhaftende Partikel können durch Neigen weggespült werden — der Gefrierpunkt aufs neue zweimal bestimmt. Durch Subtraktion erfährt man ohne weiteres die stattgehabte Erniedrigung. Nach Zufügen einer weiteren Menge Substanz kann sofort die Bestimmung für höhere Konzentration angeschlossen werden.

Bei der Untersuchung von Lösungen tritt mit steigender Konzentration immer mehr die Notwendigkeit hervor, eine stärkere Überkühlung möglichst zu vermeiden, d. h. die Menge des ausfrierenden Lösungsmittels möglichst zu beschränken. Da nur dieses sich ausscheidet, mufs mit dessen Entfernung die zurückbleibende Lösung konzentrierter werden, und einen immer niedrigeren Schmelzpunkt zeigen. Die möglichen Fehler werden bei obigem Verfahren um so gröfser, wenn, wie das besonders bei Eisessig und Wasser der Fall ist, durch die gelöste Substanz die Krystallabscheidung in höherem Mafse, unter Umständen um viele Grade hintangehalten wird. Aber auch in diesen Fällen kann man ohne Einbringen von Eis einen hohen Grad von Genauigkeit erreichen. Nachdem Eisausscheidung durch Abkühlung ohne Luftmantel bei kräftigem Umrühren hervorgerufen ist, läfst man während kurzer Ruhe am Boden des Gefriergefäfses eine ganz dünne Schicht des Lösungsmittels anfrieren, taut sodann die in der Flüssigkeit schwebende feinzerteilte Abscheidung, welche viel leichter zergeht als die dünne Eiskruste, fast völlig

auf, sistiert weitere Erwärmung durch Einsetzen in Luftmantel und
flüssigkeit und führt, wenn das Thermometer zu sinken beginnt, die B
mung wie früher aus. Durch einige Übung gelingt es leicht, den V
so zu leiten, dafs bei einer Überkühlung von 0,1° und kleineren Bruc
von Graden bereits genügend feinzerteiltes Eis ausgeschieden ist, u
Thermometer wieder ansteigen zu lassen.

Zur Vermeidung grober Täuschungen verlasse man sich bei diesen
suchen nie auf den Gang des Quecksilberfadens allein, sondern betrach

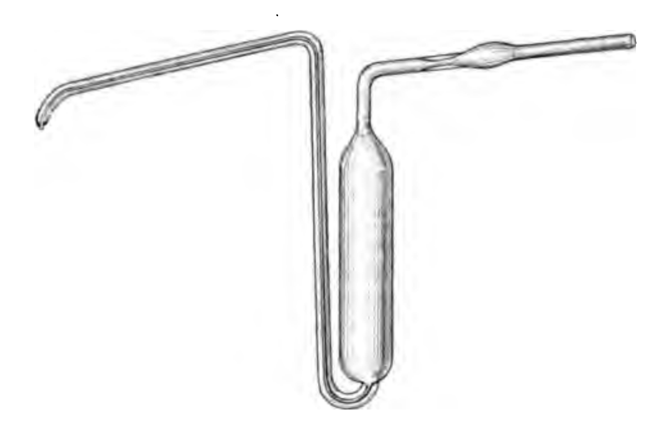


Fig. 78. Einfüllpipette..

Beobachtung nicht eher als sicher, bis man sich von der wirklich erf
Abscheidung fein zerteilten Eises überzeugt hat.

Für die Einführung von Flüssigkeiten bedient man sich nach Beck
des Apparates Figur 78. Er wird gefüllt indem man die Kapillare,
unten am cylindrischen Gefäfs angeschmolzen ist, in die Flüssigkeit eint
das obere Knierohr zum Schutze gegen Feuchtigkeit mit einem Chlorca
rohr verbindet und dann ansaugt. Die Entnahme von Substanz ges
durch Einblasen, während die Kapillare in den Stutzen geschoben ist.
vollkommenen Abtropfens halber ist die Kapillare an der Mündung a
gebogen und schief abgeschliffen. Auch sehr leicht flüchtige Flüssig
können vor einem Verdunsten bewahrt werden, wenn man die Kapillare
eng nimmt, und das obere Rohr, wie die Figur zeigt, an einer Stelle k
auszieht.

Ausführung der Bestimmung selbst.

Die Ausführung einer Molekulargewichtsbestimmung gestaltet sich
etwa folgender Art. Man stellt zuerst das Thermometer für das betre
Lösungsmittel, sagen wir Benzol, ein, d. h. man sorgt dafür, dafs der Q
silberfaden im erstarrenden Benzol sich etwa 0,5° vom oberen Ende der
des Thermometers entfernt einstellt. In das Gefriergefäfs giebt man a
etwa 15 g Benzol, und füllt den äufseren Raum mit Eis und Wasser zi
voll. Die Abkühlung durch die das Gefriergefäfs umgebende Luftschic

folgt recht gleichmäſsig, wenn man das Benzol mit dem Rührer von Zeit zu Zeit rührt. Schlieſslich tritt Abkühlung bis unter den Erstarrungspunkt des Benzols ein. Rührt man jetzt stark, so beginnt dessen Erstarren. Gleichzeitig steigt das Thermometer etwas. Man liest mit der Lupe den höchsten Stand ab, welchen es erreicht. Dieses ist der Erstarrungspunkt des Benzols. Nun nimmt man das Gefäſs aus dem Kühlapparat und beim Benzol erreicht man schon durch Anwärmen mit der Hand ein Wiederschmelzen. Hierauf bestimmt man nochmals seinen Erstarrungspunkt, und ebenso ein drittes Mal. Die Differenz soll dabei nicht mehr als 5 Tausendstel Grad betragen.

Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung führt man nun absatzweise aus, indem man vom zu untersuchenden Material nach und nach immer mehr in das Lösungsmittel bringt, jedesmal den Erstarrungspunkt bestimmt und so fort.

Das gesuchte Molekulargewicht wird nach der Gleichung $M = c \cdot \frac{p}{t}$ berechnet.

Hierin bedeutet:

M das gesuchte Molekulargewicht,
c ist die Konstante des gewählten Lösungsmittels,
p ist der Prozentgehalt des Lösungsmittels an gelöster Substanz,
t ist die in Graden Celsius ausgedrückte Depression des Erstarrungspunktes.

Konstanten häufig gebrauchter Lösungsmittel:

Ameisensäure	27,7	Naphtylamin	78
Benzol	50	Palmitinsäure	44
Diphenylamin	88	Phenol	72
Eisessig	39	Wasser	18,5
Naphtalin	69		

Die Wahl des Lösungsmittels, als welche für die meisten Laboratoriumsversuche Benzol, Eisessig und Phenol ausreichen, hat also vor allem von dem Gesichtspunkte aus zu erfolgen, daſs dasselbe chemisch auf die Substanz, deren Molekulargewicht bestimmt werden soll, ohne jede Einwirkung ist. Hinsichtlich des Phenols sei bemerkt, daſs man mit Steinkohlenteerphenol und mit synthetischem Phenol etwas voneinander abweichende Zahlen erhält, wohl, weil die Konstante selbst der reinsten Karbolsäure nicht mit der des auf synthetischem Wege dargestellten Produktes zusammenfällt.

Bei Anwendung des von Eykman[1] besonders empfohlenen Phenols (Erstarrungspunkt 40—42°) stellt man das mit Wasser von 35—37° gefüllte Kühlgefäſs auf eine Asbestplatte und erhält mit einer kleinen Flamme die Temperatur annähernd 3—6° unter dem Erstarrungspunkt. Das im Gefrierrohr über freier Flamme geschmolzene Phenol wird zunächst durch direktes Eintauchen ins Kühlwasser und beständiges Umrühren zum Erstarren gebracht, was ohne erhebliche Überkühlung einzutreten pflegt. Nach Ablesung der annähernden Erstarrungstemperatur verflüssigt man den Röhreninhalt unter Rühren über der Flamme bis auf einen kleinen Krystallrest

[1] *Z. P.* 2. 964.

und läfst nun die Abkühlung im Luftmantel erfolgen. Mit der Vorsicht, die noch vorhandenen Krystallpartikeln nicht ganz zu verflüssigen, weil sonst das Wiedererstarren ohne Impfung mit Phenolkrystallen kaum eintritt, wird zeitweilig und sobald die Temperatur bis in die Nähe des Gefrierpunktes gesunken ist, vorübergehend etwas stärker gerührt. Das Quecksilber steigt, während man langsam weiter rührt, bald bis zum Maximum, dem Erstarrungspunkt, um dort längere Zeit zu verweilen.

Die Mengen, in welchen man die zu untersuchenden Substanzen in etwa 4 Abschnitten in das Lösungsmittel giebt, sowie die erzielte Genauigkeit der Resultate ersehen wir aus folgenden Angaben BECKMANNS,[1] die sich auf Benzol als Lösungsmittel beziehen:

Prozentgehalt der Lösung	Schmelzpunktserniedrigung	Daraus berechnetes Molekulargewicht	Prozentgehalt der Lösung	Schmelzpunktserniedrigung	Daraus berechnetes Molekulargewicht
für Aceton $(CH_3)_2CO$ = 58			Benzaldehyd $C_6H_5.CHO$ = 106		
0,473	0,405	57,2	0,511	0,245	102
1,458	1,220	58,6	2,093	1,000	103
4,592	3,615	62,2	6,879	3,130	108
7,162	5,365	65,4	12,180	5,245	114
für Acetophenon $C_6H_5COCH_3$ = 120			für Benzophenonoxim $(C_6H_5)_2CNOH$ = 197		
0,948	0,405	115	0,237	0,055	211
4,001	1,650	119	0,525	0,115	224
8,085	3,235	123	0,782	0,160	239
14,170	3,425	128	1,563	0,295	260

Einbringen der Substanz.

Das Einbringen von Flüssigkeiten in den Apparat ist mit der angegebenen Pipettenform sehr leicht zu erreichen. Die Anzahl der Tropfen, die man einlaufen läfst, giebt schon einen Anhalt für das Gewicht. Feste Substanzen bringt man am besten mittels einer kleinen Presse in Stangenform, wägt ein Stückchen ab, und wirft es in den Apparat.

GERNHARDT hat hierzu die in den Figuren 79, 80, 81 abgebildete Hand-Pastillenpresse konstruiert, welche nach BECKMANN[2] dem Laboratoriumsbedürfnis völlig entspricht.

Man wird die Substanzen immer nur so stark zusammenpressen, als es die Notwendigkeit erfordert, damit die Löslichkeit möglichst wenig erschwert wird. Für empfindliche Substanzen läfst BECKMANN die Teile der Presse aufser aus Metall nach Bedürfnis auch aus Porzellan oder Glas bezw. aus Elfenbein oder Ebonit herstellen.

Man hat hernach natürlich vor allem dafür zu sorgen, dafs vollständige Lösung erzielt wird, wozu man auch anwärmen darf, da ja selbst ein wenig

[1] *Z. P.* 2. 717. — [2] *Z. P.* 15. 671.

hierbei in das Vorratsgefäfs tretendes Quecksilber, wie beim Thermometer erwähnt wurde, nicht abfällt.

Sind Substanzen unzersetzt schmelzbar, so wird man sie in Stäbchenform bringen können, wie es im Luftverdrängungsverfahren Seite 153 beschrieben ist.

Sieht man sich aber gezwungen, die Substanz als Pulver einzuführen, so geschieht das am besten nach dem Einschliefsen in Platindrahtnetz. Aus

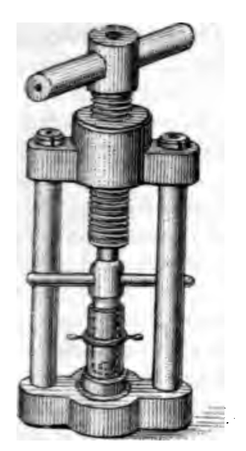


Fig. 79. Pastillenpresse.

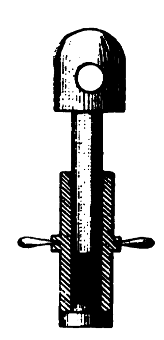


Fig. 80. Die Substanz wird zusammengeprefst.

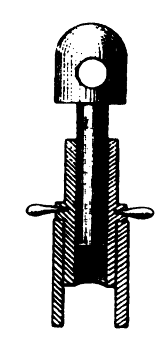


Fig. 81. Die Pastille wird herausgeprefst.

engmaschigem Platindrahtnetz stellt man ein kleines Eimerchen her, wägt und füllt mit Hilfe eines oben trichterförmig erweiterten Hohldrahtes und eines Stopfdrahts die Substanz ein, faltet oben das Drahtnetz zusammen und wägt wieder. Zur Not läfst sich pulverige Substanz auch aus einem hinreichend langen Wägerohr in den Apparat bringen, indem man durch Drehen und Klopfen die Substanz entleert oder das hintere Ende des Wägerohrs mit einem Glasstabe verschliefst, der vorgeschoben werden kann. Durch Nachspülen mit etwas Lösungsmittel wird sodann aus dem Tubus die etwa anhaftende Substanz entfernt.

Schlufsbemerkung.

Es sei darauf hingewiesen, dafs die Methode fast stets brauchbare Resultate, die etwa bis $5^0/_0$ vom zu erwartenden Molekulargewicht abweichen, giebt. Ergiebt sich jedoch bei Bestimmungen, wie es zuweilen vorkommt, dafs die gefundenen Werte etwa nur halb so grofs wie erwartet ausfallen, so wiederhole man sie mit einem anderen Lösungsmittel. Denn auch ohne dafs an eine chemische Einwirkung der Substanz auf das Lösungsmittel zu denken ist, kommen Fälle vor, in denen die erhaltenen Zahlen mit dem Molekulargewicht der Substanz nicht übereinstimmen.

Der im vorangehenden beschriebene Apparat mit Vorrichtung zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit (Fig. 77) reicht fast in allen Fällen aus, indem bei dem schnellen Arbeiten, das er gestattet, die Hygroscopität der Lösungs-

mittel im Apparate keinen erwähnenswerten Fehler veranlaſst. Der Gefrierpunkt von Flüssigkeiten wird nämlich bei Zutritt von gewöhnlicher Luft vielfach dadurch zu niedrig gefunden, daſs aus derselben geringe Mengen Wasser ins Lösungsmittel übergeführt werden. Für Körper, welche sich schnell lösen und Erniedrigungen von 2 Decigraden und mehr liefern, wird man mit dem erst beschriebenen Apparat auskommen und man wird es fast immer einrichten können, daſs man das erreicht. Löst sich eine Substanz aber nur sehr träge, vielleicht in 15—30 Minuten, und in nur so geringem Maſse auf, daſs die Erniedrigung weniger als ein oder zwei Decigrade beträgt, so ist ein völliger Abschluſs von Luftfeuchtigkeit erforderlich.

Bei dem von BECKMANN[1] hierfür konstruierten Apparat[2] wird der Zweck dadurch erreicht, daſs man das Eindringen von feuchter Luft durch einen Gegenstrom trockener Luft verhindert.

In dem oberen etwas erweiterten Ende des Gefrierrohrs, *A*, ist vermittels eines weichen Gummistöpsels 1) das Centigrad-Thermometer, *D*, 2) der vertikale Teil des Trockenrohrs, *F*, befestigt. Der durch letzteres hindurch ziemlich anschlieſsend geführte Rührer, *E*, läſst sich ohne merkliche Reibung auf und nieder bewegen und besteht aus einem dicken Platindraht oder, der geringeren Kostspieligkeit halber, aus einem Glasstab, an dessen unterem Ende vermittels Einschmelzglases ein starker Platindrahtring befestigt ist. Als Handhabe streift man über das obere Ende ein Kniestück von Gummischlauch, wie es aus den bekannten FRIEDLÄNDERschen Modellen zur Versinnlichung der Valenzrichtungen des Kohlenstoffatoms[3] durch Beseitigung zweier Enden leicht gewonnen wird. (Um bei einer längeren Unterbrechung des Versuchs den Apparat verschlieſsen zu können, braucht man nur den Gummischlauch über das obere Ende des Rohres *F* zu schieben.)

Das Einwägen oder Einpipettieren des Lösungsmittels in das Gefrierrohr kann sowohl vor wie nach dem Anbringen der obigen Vorrichtungen geschehen, im letzteren Falle durch den seitlichen Tubus, welcher je nach dem Lösungsmittel mit Kork, Kautschuk oder Glas zu verschlieſsen ist. Falls der Rührer sich schwer bewegt und mit dem Thermometer nicht parallel läuft, wird das Vertikalrohr von *F* mit einer Schnur oder einem Gummiband an das Thermometer herangezogen oder durch Zwischenschieben eines Korkstückes in die richtige Lage gebracht.

In das Kugelrohr bringt man so viel konzentrierte Schwefelsäure,[4] daſs dieselbe das Verbindungsstück der Kugeln füllt und leitet nun während der nach den früheren Angaben auszuführenden Bestimmungen einen so lebhaften Strom trockener Luft hindurch, daſs die einzelnen Blasen derselben eben nicht mehr zu zählen sind. Ein Verspritzen von Schwefelsäure aus der

[1] *Z. P.* 7. 327.

[2] Die im Folgenden erwähnten Vorrichtungen können von F. O. R. Götze in Leipzig bezogen werden. Bei der ausführlichen Beschreibung dürften dieselben übrigens allerorten leicht herzustellen sein.

[3] VICTOR MEYER, *B.* 23, 572.

[4] Dieselbe wird am besten mit einer Pipette aus der Standflasche entnommen da am Halse der Gefäſse die Säure oft stark wasserhaltig ist. Vor jeder neuen Versuchsreihe spült man das Kugelrohr mit Wasser, Alkohol, Äther, saugt Luft hindurch und versieht es mit neuer Säure.

en Kugel ist durch ein eingeschmolzenes Schutzplättchen aus Glas lich gemacht. Die Erweiterung am oberen vertikalen Teil von *F* soll esseren Schutz des Gefrierrohres einen kleinen Vorrat von trockener ergen.

ır Erzeugung des Luftstromes eignet sich das Tisch-Wassergebläse EUTELL mit der Abänderung von BÖMER,[1] indessen läſst sich auch Vassertrommelgebläse anwenden.

e das Gebläse verlassende Luft hat zunächst zwei gewöhnliche Trocken- mit Schwefelsäurebimsstein zu passieren und tritt dann durch einen die völlig freie Hand- des Gefrierrohres gestat- Gummischlauch in das ihrchen. Die in diesem lene Schwefelsäure hält Mengen Wasser zurück, durch Diffusion oder sonst den Gummischlauch ge-

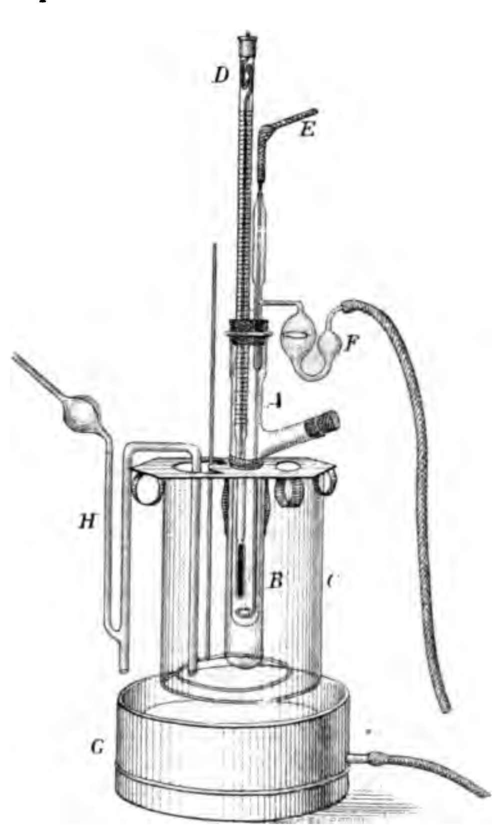


Fig. 82. Apparat mit Vorrichtung zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit.

ır Apparat hat im Ver- u früheren nach der vor- en Abbildung aus Bequem- rücksichten noch folgende ngen erfahren. An den eckel des Kühlgefäſses sind wache Federn zum Nieder- des Luftmantels *B* nach ung des Gefriergefäſses r Metallringe festgenietet, en Abnehmen und Wieder- n zu erleichtern. Mit gröſs- uemlichkeit lassen sich so ıptteile des Apparates aus hlflüssigkeit entfernen und m Dreifuſs oder Stativring Durch den gröſseren seit- ıusschnitt im Deckel kann equem Eis und Wasser len, die kleinere seitliche dient besonders zum Ein- eines Thermometers oder ter unten erwähnten Impf- An dem mittleren, den Luftmantel aufnehmenden Ausschnitt sind die abgerundet, um ein Abspringen des Glasrandes zu vermeiden; denselben gewährt dem Luftmantel das Überstreifen eines Gummiringes. Ein *H*, ist zum Ablassen von Kühlflüssigkeit bestimmt, der Untersatz, *G*, nahme des Überflusses derselben. Bei Anwendung niederer Tempe-

[1] *Ch.* 2, 390. 1889. Eine Heberwirkung des weiten Abfluſsrohrs läſst sich ırch eine Öffnung oder einen Stutzen an der höchsten Stelle beseitigen.

raturen wird das Kühlgefäfs, *C*, zweckmäfsig mit einem schlechten Wärmeleiter, Filz, umgeben.

Um sich von der Wirksamkeit der beschriebenen Vorrichtung zu überzeugen, braucht man nur den Gefrierpunkt von Eisessig während eines Zeitraumes von 15—30 Minuten oder darüber wiederholt zu bestimmen. Derselbe mufs konstant gefunden werden bis auf die kleinen Schwankungen, welche allen Temperaturbestimmungen mit dem Quecksilberthermometer anhaften, zumal wenn nur dessen Gefäfs eingetaucht ist.

Der Anwendung des Eisessigs, welchen VICTOR MEYER und K. AUWERS[1] mit Recht als Lösungsmittel besonders empfohlen haben, stehen dessen hygroskopische Eigenschaften auch für sehr genaue Bestimmungen nicht mehr im Wege. Von der geringen Menge Feuchtigkeit, welche beim Eintragen der Substanz durch den seitlichen Tubus in den Apparat gelangen kann, werden die Ergebnisse nicht merklich beeinflufst.

Die durchzuleitende trockene Luft kann natürlich auch von Kohlensäure befreit oder durch ein beliebiges anderes Gas, wie Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure ersetzt werden, wenn die Natur der Lösung dies wünschenswert erscheinen lassen sollte.

Fehler durch Verdunstung des Lösungsmittels brauchen wohl gewöhnlich (z. B. bei Benzol, Wasser, Eisessig) keine besondere Berücksichtigung zu finden. Die Verluste sind bei der Gefriertemperatur sehr gering, und sollte einmal ein Decigramm Lösungsmittel verdunsten, so wird bei Anwendung von 10 g desselben immerhin nur ein Fehler entstehen, welcher bei der erlaubten Fehlergrenze von mehr als 5 % für Molekulargewichtsbestimmungen unbedenklich erscheint.

Für wässerige Flüssigkeiten genügt als Gefriergefäfs vielfach ein gewöhnliches, nichttubuliertes starkwandiges Probierrohr. Die Flüssigkeitszunahme durch Kondensation von Luftfeuchtigkeit erscheint meist ebenso nebensächlich wie die Verdunstung.

Vor dem Eintragen von Substanz in das Gefrierrohr durch den seitlichen Stutzen dreht man vermittelst des oberen Stöpsels den Rührer zweckmäfsig so weit seitwärts, dafs der Zugang zum Rohr frei wird. Um etwa in dem Stutzen befindliche Substanz in Lösung zu bringen, füllt man denselben durch Neigen des Gefrierrohrs mit Lösungsmittel. Substanzteilchen, welche sich am Rührer und Thermometer angesetzt haben sollten, werden beim Wiederaufrichten des Rohres durch die aus dem Stutzen tretende Flüssigkeit fortgeschwemmt. Unbequem einzuführende Pulver prefst man zu Pastillen.

Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung nach Beckmann.[2]

Die Methode beruht also auf der Mefsung der Siedepunktserhöhung, die ein Lösungsmittel durch eine in ihm gelöste Substanz erfährt, und hat man bei ihr nur nötig, sechs bis acht Stellen des Thermometers, die sich ohne weiteres — also ohne jedes Rühren u. s. w. — durch das Sieden der Flüssigkeit allein konstant einstellen, genau abzulesen.

---

[1] *B.* 21, 707. 1888. — [2] *Z. P.* 4. 543.

ıng und Beschickung eines für die Methode geeigneten Apparates.

Siedegefäſs dient das abgebildete Kölbchen *A*, das dreifach tubuliert ist, h dessen Boden zur Vermeidung des Stoſsens ein dicker Platindraht von Einschmelzglas geführt ist. Man giebt in dasselbe bis etwa n Höhe ein Füllmittel, z. B. Granaten, befestigt mittelst Kork oder f in dem weiteren Röhren- s Thermometer so, daſs es ıten fast berührt, im mitt- bus *b* das Rückfluſsrohr *B* eise, daſs das Dampfloch *d* Weg für die Dämpfe zum rei bleibt und das untere Rohres noch etwa 1 cm Granaten absteht, damit ter durch Aufsteigen von ısen das Ausflieſsen von it behindert wird. Weiter- man durch Drehung des rohres um seine Axe dafür ı, daſs es weder in un- r Nähe des Thermometers noch auch das zum Ein- von Substanz bestimmte 'ersperrt.

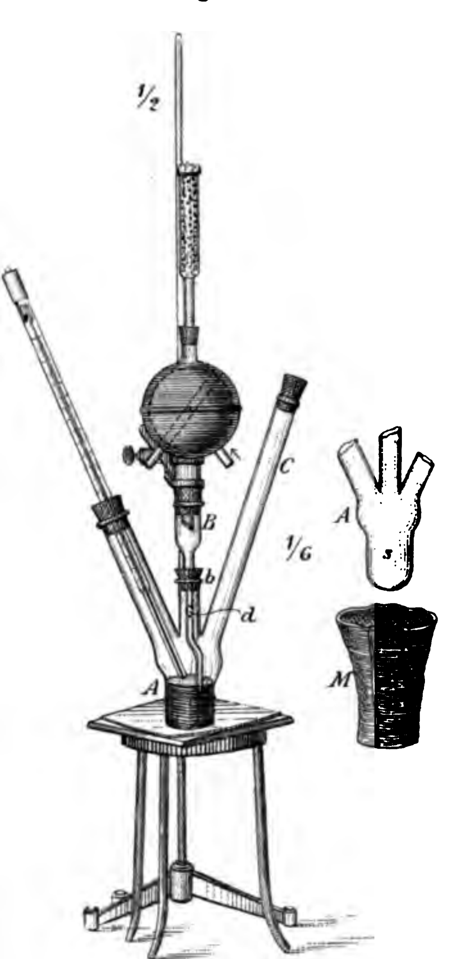


Fig. 83. Apparat für die Siedemethode.

orgerichtet und mit Korken en, wird der Apparat in rglas gehängt, bis auf Deci- oder Centigramme genau nd mit so viel Lösungs schickt, daſs das Thermo- ſs, dessen Kapillarfaden 0 und 1 endigen soll, ganz ıt ist. Die Flüssigkeit n in dem erweiterten Teile :hens und bedeckt, wie es Erhaltung einer möglichst ıigen Konzentration wün- t erscheint, das untere Ende fluſsrohres. Nachdem auch ht des eingefüllten Lösungs- stgestellt ist, schiebt man Kölbchen samt dem unteren Teil der Röhren einen Mantel von As- e *M*, welcher den Boden frei läſst, oben aber mit Watte ausgestopft giebt der Vorrichtung die aus der Zeichnung ersichtliche Aufstellung lurch ein Chlorcalciumrohr geschützten SOXHLET'schen Kugelkühler. chen ruht auf einer Asbestplatte. Behufs einer gleichmäſsigen Er- und zum Schutz der oberen Teile des Apparates gegen Hitze ist

über der Heizplatte in geringem Abstande zur Herstellung einer Luftschicht eine zweite Asbestpappe angebracht, welche einen Ausschnitt für den Boden des Siedegefäfses besitzt.

Erhitzung. Als Wärmequelle verwendet man für leichtflüchtige Flüssigkeiten, wie Äther und Schwefelkohlenstoff, die spitze leuchtende Flamme, welche ein BUNSENbrenner nach entfernter Brennerröhre liefert; für höher siedende Substanzen, wie Alkohol, Benzol, Essigsäure, kommt die nicht-leuchtende BUNSENflamme zur Anwendung. Eine besonders reichliche Wärmezufuhr verlangen wässerige Flüssigkeiten. Behufs besseren Zusammenhaltens der Wärme ersetzt man hier die Heizplatte durch eine flache Asbestschale, auf welche die Schutzplatte direkt aufgelegt wird.

Wenn auch durch Füllmittel die Siedepunktsbestimmungen nicht ganz unabhängig von der zugeführten Wärmemenge werden, so läfst sich doch dieser Nachteil gegenüber der Asbesthülle dadurch ausgleichen, dafs man weniger überschüssige Wärme zuführt und die Flüssigkeit nur eben im Sieden erhält. — Die notwendige vorübergehende Unterbrechung des Siedens beim Einführen der zu lösenden Substanz ist ohne Nachteil.

An der Erwärmung des Rückflufsrohres und durch die Tropfenbildung am Kühler läfst sich der Grad des Siedens bequem erkennen. Man richtet das Erhitzen im allgemeinen so ein, dafs zwar das Rückflufsrohr von Dämpfen erfüllt ist, diese aber nur in dem Mafse in dem Kühler aufsteigen, dafs je nach der Flüchtigkeit alle 5 bis 10 bis 15 Sekunden oder noch seltener ein Tropfen abfällt. Man wird finden, dafs alsdann das Thermometer im reinen Lösungsmittel und dessen Dampf dieselbe Temperatur anzeigt.

Bei dem besonders schwer zu verdampfenden Wasser erkennt man ein genügendes Erhitzen besser daran, dafs die mit mangelhaftem Sieden verbundenen kleinen Temperaturschwankungen aufhören. Die Siedetemperatur ist hier erreicht, wenn die heifsen Dämpfe in den sichtbaren Teil des Rückflufsrohres aufzusteigen beginnen.[1]

Der SOXHLETsche Metallkühler, welcher beim Arbeiten mit Asbesthülle wegen seiner bei reichlichem Durchleiten von Wasser intensiven Wirkung Verwendung findet, sich übrigens auch durch grofse Handlichkeit und Dauerhaftigkeit sehr empfiehlt, kann hier zumeist durch einen LIEBIGschen Glaskühler ersetzt werden. Dies geschieht in allen Fällen, wo die Dämpfe Metall angreifen würden.

Siedepunkt des Lösungsmittels. Bei der Beobachtung des Siedepunktes des Lösungsmittels kommt es viel weniger darauf an, die absolute Temperatur kennen zu lernen, als eine sichere Grundlage für die folgende Beobachtung der Siedepunktserhöhung zu gewinnen. Für die Versuche eignet sich deshalb das bereits bei der Gefriermethode beschriebene, bei beliebiger Temperaturhöhe brauchbare Thermometer, dessen Skala mit willkürlicher Be-

[1] Dafs von dem zur Siedeerleichterung eingeschmolzenen Platindraht aus sich bei stärkerem Erhitzen Sprünge ins Schmelzglas bilden, ist kaum beobachtet worden. Auch vom Schmelzglas nach dem gewöhnlichen Kolbenglas entstehen Risse erst dann, nachdem lange Zeit mit höher siedenden Lösungsmitteln gearbeitet worden ist. Die Dauer der Siedegefäfse wird bedeutend erhöht, wenn man die Umgebung des Platindrahts durch Belegen mit etwas Glaswolle vor einem Ritzen durch das anschlagende Füllmittel bewahrt.

ziferung versehen, und in Fünfzigstel oder Hundertstel genaue CELSIUSgrade geteilt ist.

Bekanntlich erhält man leicht kleine Abweichungen in den Angaben eines Thermometers, wenn auf dieselbe Temperatur das eine Mal erwärmt, das andere Mal abgekühlt wird. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, die Ablesungen immer nach einem Ansteigen des Quecksilberfadens vorzunehmen. Hat man das Lösungsmittel behufs Zeitersparnis mit grofser Flamme ins Kochen gebracht, so wird durch kurzes Entfernen derselben zunächst etwas unter den Siedepunkt abgekühlt und darauf mit entsprechend verkleinerter Flamme das Sieden wieder hergestellt. Zur weiteren Sicherung der Ablesungen dient das übliche Anklopfen des Thermometers.

Eine Konstanz ist erst erreicht, wenn die Temperatur sich während fünf Minuten nicht oder doch nur um ein paar Tausendstelgrade ändert, was nach twa einer Stunde der Fall zu sein pflegt.

Man achte darauf, dafs das auf dem Kühler angebrachte Chlorcalcium-ohr einen Druckausgleich leicht gestattet und nicht etwa durch Anziehen on Feuchtigkeit verstopft ist.

Der Tubus zur Aufnahme des Thermometers soll so lang und weit sein, afs der ganze sogenannte Stiel des Thermometers von den Dämpfen erwärmt ird. Ein weiter Tubus ist auch für spätere bequeme Entleerung des Füll-ittels erwünscht.

Einbringen der Substanz. Die zu untersuchende Lösung wird durch inführen des betreffenden Körpers durch den Tubus C in das siedende ösungsmittel hergestellt.

Bei der Verlängerung des Tubus bis über das Niveau der Dämpfe im ühler ist ein merklicher Verlust an Lösungsmittel beim Öffnen nicht zu rchten. Am höchsten steigen Wasserdämpfe auf infolge ihrer ofsen Fähigkeit, gegen Luft zu diffundieren und die Wärme leiten.

Zum Eintragen von Flüssigkeiten dient die uns von der friermethode her bekannte in Fig. 78 abgebildete Pipette, lche zur bequemeren Abschätzung der Substanzmenge in ıbikcentimeter geteilt werden kann.

Man füllt sie nach dem Eintauchen der Kapillare in die üssigkeit vermittelst Saugens an dem durch ein Chlorcalcium-ır zu schützenden weiteren Ende, tariert, entleert die wün-ıenswerte Menge in den unteren, mit Dämpfen erfüllten Teil ı Tubus C durch Einblasen, saugt die Flüssigkeit aus der pillare zurück und wägt wieder.

$^1/_2$

Fig. 84. Ventileimerchen.

Feste Körper verwendet man zweckmäfsig in Form von stillen, deren Darstellung wir von Seite 160 her kennen, ır man verfährt bei unzersetzt schmelzenden Körpern, so wie es MEYER pfohlen (s. S. 153), und führt sie in Stäbchen über.

Flüssige und feste Körper können auch mit Hilfe des abgebildeten ntileimerchens (Fig. 84) eingeführt werden. Nachdem das Eimerchen auf em durchbohrten Kork tariert und die Substanz eingewogen ist, hängt man ı Platinhenkel an einen langen, am Ende umgebogenen Platindraht, und

läſst die Vorrichtung ins Lösungsmittel gleiten. Sobald der Glasstiel das Füllmittel berührt, öffnet sich das Ventil.

Ermittelung der Siedepunktserhöhung. Durch das Eintragen der Substanz und die folgende Auflösung sinkt zunächst die Temperatur, steigt aber alsbald über die frühere Ablesung hinaus, um nach einiger Zeit wieder konstant zu werden. Dauert das Ansteigen länger als wenige Minuten, so ist dies auf langsames Lösen der Substanz zurückzuführen. Die Konstanz wird als erreicht angesehen, wenn binnen 3—4 Minuten der Stand des Thermometers sich nicht oder doch nur um ein paar Tausendstelgrade geändert hat.

Wie bei der Gefriermethode ist es auch hier zweckmäſsig, die Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen auszuführen. Nach der ersten Beobachtung wird sofort neue Substanz zugefügt, die Siedeerhöhung bei der neuen Konzentration beobachtet, ein drittes Mal Substanz zugegeben u. s. f. Man beginnt vielleicht mit 0.3 g bis 0.5 g Substanz und 0.1° Erhöhung und steigert, soweit die Substanz reicht oder es überhaupt wünschenswert erscheint.

Ist mehr Substanz eingeführt, als sich zu lösen vermag, so folgt auf das Ansteigen des Thermometers vielfach ein langsames Zurückgehen. Aus der zunächst übersättigten Lösung findet eine allmähliche Wiederausscheidung von Substanz statt. In solchem Falle wird man später ungelöste Substanz am Boden des Siedegefäſses unterhalb des Füllmittels angesammelt finden. Das Thermometer giebt die beste Auskunft über alles, was während des Versuches im Innern des Apparates vor sich geht, und ein Einblick in denselben, welcher übrigens durch Einschneiden eines Fensterchens in den Asbestmantel leicht gewonnen werden kann, hat deshalb nicht viel Wert.

Beim Arbeiten mit Ventileimerchen kann die Konzentration nicht wie bei den anderen Verfahren beliebig gesteigert werden; die in der Flüssigkeit verbleibenden Eimerchen sind der Einführung neuer Substanz bald im Wege.

Auch aus einem anderen Grunde wird man fremde Körper in dem Siedegefäſs nicht unnötig häufen. Mit der Einführung einer jeden Substanz ist eine Zunahme der Flüssigkeitssäule im Siedekölbchen und damit eine Erhöhung des Durchschnittssiedepunkts selbst verbunden. Allerdings sind die daraus entstehenden Fehler zu gering, um für gewöhnlich Berücksichtigung zu verdienen.

Nimmt z. B. eine bei 760 mm Druck siedende Äthersäule um 1 mm zu, so entspricht dies einer Siedeerhöhung von annähernd 0,002°.

Barometerstand. Bei der mit dem Apparat erreichten kurzen Versuchsdauer kann der Barometerstand im allgemeinen als konstant angenommen werden. Ob etwa während einer gröſseren Versuchsreihe merkliche Druckänderungen vorgekommen sind, wird man allerdings gern durch die Beobachtung kontrollieren.[1] Eine Druckänderung von 1 mm entspricht nämlich 3 bis 4 Hundertstel Grad.

Beendigung des Versuchs. Ist die letzte Temperaturerhöhung abgelesen, so entfernt man die Heizvorrichtung samt Asbestmantel und läſst

[1] *Z. P.* 15. 675.

las Kölbchen am Kühler zunächst in der Luft, später unter Eintauchen in Wasser erkalten. Nach dem Abnehmen vom Kühler wird nun durch eine rie eingangs auszuführende Wägung die der Berechnung zu Grunde zu egende Konzentration bestimmt. Bei korrektem Arbeiten wird das Lösungs-nittel nur einige Decigramme weniger als dessen eingewogene Menge betragen.

Die angewandte Substanz kann durch Abdunsten des Lösungsmittels ollkommen wiedergewonnen werden. Um die letzten Reste derselben von em Füllmittel zu trennen, wird dasselbe in einen Extraktionsapparat mit ein renig Lösungsmittel extrahiert.

Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$M = 100 . c . \frac{g}{G(t_1 - t)} .$$

Hierin bedeutet:

M das gesuchte Molekulargewicht.
c die molekulare Siedepunktserhöhung für 100 g Lösungsmittel.
g Gewicht der angewandten Substanz.
G Gewicht des Lösungsmittels.
t Siedepunkt des Lösungsmittels.
t_1 Siedepunkt des Lösungsmittels nach Auflösen der Substanz.

Lösungsmittel	Siedepunkt	Molekulare Erhöhung des Siedepunkts für 100 g Lösungsmittel
Aceton	56,3	16,7
Äthyläther	35,0	21,1
Äthylalkohol	78,3	11,5
Benzol	80,3	26,7
Chloroform	61,2	36,6
Essigsäure	118,1	25,3
Schwefelkohlenstoff	46,2	23,7
Wasser	100,0	5,2

Neuere Form des Apparats.

Die Abbildung der älteren Form des Apparats, Figur 83, läſst sehr leutlich sowohl die innere Einrichtung desselben, als auch die Art seiner Um-üllung erkennen. Wir haben sie, die sich sehr bewährt, beibehalten, zumal ie das Verständnis des hernach von BECKMANN allmählich immer mehr ver-esserten Apparats[1] sehr erleichtert, von dem nunmehr ebenfalls eine Ab-ildung genügt, während sonst zu seinem Verständnis eine Anzahl von chnitten nötig wäre.

Das eigentliche Siedegefäſs hat hier wieder die uns von der Gefriermethode r bekannte einfache Form eines groſsen Reagenzglases mit seitlichem An-z angenommen. Das Thermometer steht nunmehr auch hier grade. An lle des die Wärme zusammenhaltenden Asbestschutzes ist hier ein Porzellan-ntel getreten, der ein weit gleichmäſsigeres Erhitzen des eigentlichen Siede-

[1] *Z. P.* 15. 664.

apparats ermöglicht. Er ist der Nachfolger eines ehemals verwendeten Glasmantels, dem er an Haltbarkeit natürlich weit überlegen ist.

Die Herstellung eines Fensters im Dampfmantel macht den Apparat an der Stelle durchsichtig, wo die Flüssigkeit des inneren Rohres siedet. Um zu verhindern, dafs im Ausschnitt des Dampfmantels eine abkühlende Luftströmung entsteht, wird der Ausschnitt sowohl nach innen wie nach aufsen durch Glimmerfolie abgeschlossen.

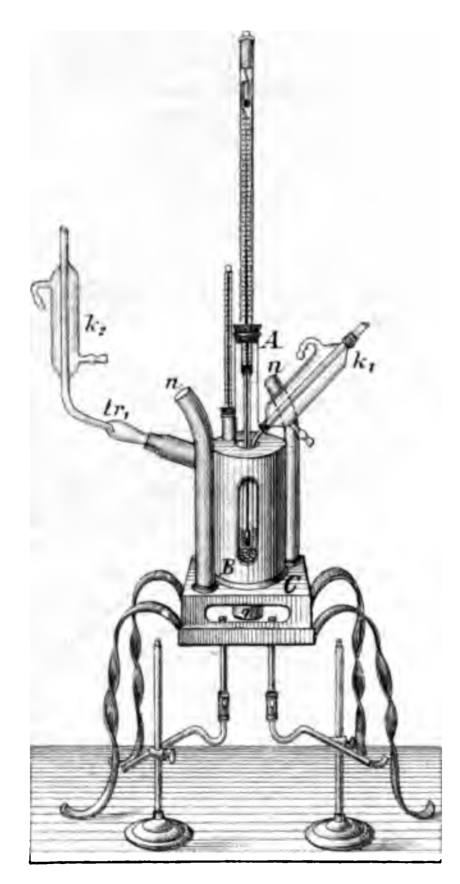


Fig. 85. Neuerer Apparat für die Siedemethode.

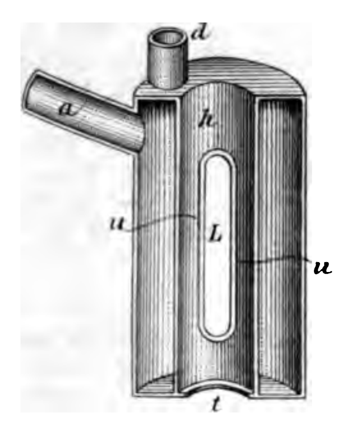
Wie sich aus den Figuren 86 und 87 ergiebt, ist der Ausschnitt nach innen und aufsen mit je einem Falz bezw. einer Falzrinne *u* versehen, welche beide unglasiert sind, und auf welche Glimmerfolie in einfacher oder mehrfacher Lage mit Porzellankitt oder Wasserglas gekittet werden kann. Auch am Boden des Dampfmantels ist nach innen ein Falz *t* angebracht.

Derselbe hat den Zweck, den Durchzug der Brennergase und die direkte Heizung der seitlichen Wände des Siederohrs durch aufströmende Gase zu verhindern.

Man legt auf den Falz (*t*) einen weichen Ring aus Asbestpappe von geeigneten Dimensionen, setzt auf diesen das Siederohr und füllt nun am obern Ende den Zwischenraum zwischen Dampfmantel und Siederohr mit etwas Asbestpapier oder mit Faserasbest aus. Bei dieser Anordnung ist es nicht mehr erforderlich, dafs die Siederohre genau in den innern Teil des Siedemantels passen, vielmehr können auch engere Röhren ohne Nachteil verwandt werden.

Der in den Figuren 85 und 86 abgebildete obere Stutzen soll einmal ermöglichen, sich jeder Zeit darüber zu unterrichten, ob genügend Flüssigkeit im Dampfmantel vorhanden ist. Man führt zu diesem Zweck eine Pipette oder ein kurz ausgezogenes Glasrohr bis auf den Boden und beobachtet, welche Flüssigkeitssäule gehoben wird. Deren Niveau soll im Dampfmantel bis nahe an den Ausschnitt und etwa bis zur halben Höhe der Glaskügelchen des Siederohrs reichen. Während des Versuchs befestigt man auf dem Tubus ein geeignetes Thermometer. Die hierdurch ermöglichte Kontrolle und Ermittlung der äufseren Temperatur kann unter Umständen von besonderem Werte sein. Handelt es sich um Verwendung von Lösungs-

mitteln, welche nur in geringer Quantität zur Verfügung stehen, sich b(wiederholtem Sieden verändern, die Verbindungsstellen lebhaft angreifen od(sich sonst für Verwendung im Dampfmantel wenig eignen, so kann man di(selben auch dann durch andre Flüssigkeiten ersetzen, wenn solche voı



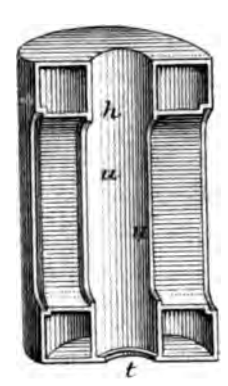




Fig. 86. Dampfmantel-Längsschnitt in der Axe des seitlichen Tubus.

Fig. 87. Dampfmantelschnitt in der Läng(richtung der Ausschnitte.

gleichen Siedepunkte nicht zur Verfügung stehen. Entweder wird der nich richtig siedenden Flüssigkeit im Dampfmantel selbst durch den Kühler ein andre flüchtige Substanz zugefügt, welche die Temperatur des Dampfes au die gewünschte Höhe bringt, oder man verbindet den Kühler mit einer Voı richtung, welche die Herstellung der zur gewünschten Dampftemperatu führenden Druckvermehrung bezw. Verminderung gestattet.

Siederohr und Rückflufs.

Zur Kondensation dienen, wenn nicht schon Luftkühlung ausreich kleine Liebig'sche Kühler. Bei Flüssigkeiten, welche oberhalb etwa 70 sieden, kann vom Tubus des Siederohrs das äufsere Kühlerrohr entfern werden, da Luftkühlung genügt. Ein Anschmelzen des äufseren Kühlerrohr führt leicht zu Unebenheiten des inneren Rohrs, welche übrigens das Ein bringen von Pastillen gewöhnlich kaum erschweren.

Um das Aufdestillieren von Lösungsmitteln in den früher verwendete Verbindungskork zu vermeiden, wird der seitliche Stutzen mit dem innere Kühlrohr zusammengeschmolzen.

Will man den Grad des Siedens aus den Tropfen zurückfliefsende Flüssigkeit beurteilen, so läfst man das Kühlrohr in den weiteren Stutze vorragen.

Da aber auch die Lebhaftigkeit der Blasenentwickelung als Anhalt diene kann, und man richtiges Sieden am besten an der konstanten Temperatu erkennt, die sich fast konstant erhält, wenn die Wärmezufuhr abwechseln etwas gesteigert oder verringert wird, erscheint es angängig, den seitliche Tubus ohne Absatz in das Kühlrohr übergehen zu lassen (Figur 85). Aufse

der sich ergebenden Vereinfachung hat solche Anordnung den Vorteil, daſs die Konzentrationsschwankungen durch Aufdestillieren und Rückflieſsen auf ein Minimum beschränkt werden.

Die Verlängerung des Siederohrs über den seitlichen Tubus hinaus hat den Zweck, ein Hinaufdestillieren zum Verschluſsstöpsel nach Möglichkeit zu verhindern, welches je nach dem Material des Stöpsels (Kork, Gummi, Asbest, Glas) zu gröſseren oder geringeren Kondensationen von Lösungsmittel bezw. zu Konzentrationsänderungen der Lösung oder auch zu Auslaugungen oder Erosionen des Stöpsels führen kann.

Das Siederohr muſs daher über das Niveau des unteren Kühlerendes reichen, besser aber reicht es bis über die Hälfte des Kühlers hinaus.

Ein mangelhaftes Zurückflieſsen des Hinaufsiedenden von den Glasteilen ist durch Reinigung derselben mit Chromsäure-Schwefelsäure zu beseitigen.

Heizkästchen.

Das Heizkästchen aus Asbest steht mit der unteren Kante auf dem Stativ, damit durch dieses möglichst wenig Wärme abgeleitet werde. Unter der Heizfläche des Dampfmantels befindet sich ein Drahtnetz, welches mit dünnem Asbestpapier bedeckt ist. Infolge der Gröſse der Heizfläche des Dampfmantels genügt ein Asbestring zum Schutze des inneren Siederohrs vor direkter Flammenwirkung. Am vorderen Teil des Asbestkästchens ist ein Glimmerfenster zur Beobachtung der Flamme angebracht.

Brenner.[1]

Beim gewöhnlichen Bunsenbrenner macht es der unten angebrachte Fuſs schon durch seine räumliche Ausdehnung schwer, mehrere Brenner unter dem Siedemantel aufzustellen, insbesondere, wenn eine Mittelflamme nötig ist. Zudem erwärmt sich in solchen Fällen die groſse unter die zu erhitzende Fläche gebrachte Metallmasse bald so stark, daſs ein Zurückschlagen der Brenner stattfindet. Durch Verlegung des Brennerfuſses nach auswärts hat Beckmann beiden Übelständen abgeholfen. Solche Brenner bieten auch die Annehmlichkeit, daſs man sie unbeaufsichtigt brennen lassen kann, weil die seitliche Verlängerung der Brennerröhre jede Gefahr ausschlieſst, daſs der Leitungsschlauch abschmilzt und das Leuchtgas sich entzündet, falls doch einmal Zurückschlagen stattfinden sollte. Die Biegung r (Figur 88) des seitlichen Rohrs soll ermöglichen, die Flamme recht tief zu stellen, und im Falle,

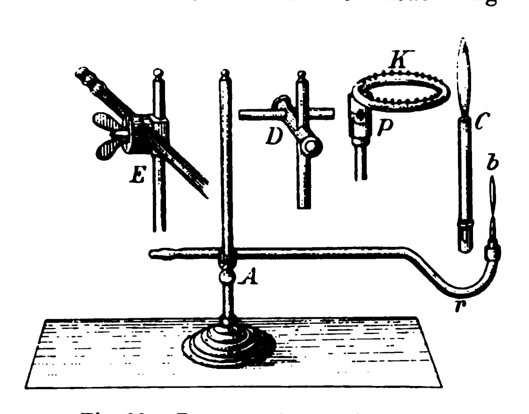


Fig. 88. Brenner mit seitlichem Fuſs.

[1] Die nachstehend beschriebenen Brenner werden in allen Ausstattungen und Gröſsen angefertigt von J. G. Böhner, Mechaniker am physikal. Institut zu Erlangen.

laſs der Brenner einmal zurückgeschlagen gebrannt hat, das Rohr durch Einsenken in Wasser bequem abzukühlen.

Zu Siedepunktsbestimmungen benutzt er gewöhnlich die in den Figuren 85 und 88, *A* abgebildete Form, bei welcher der Brenner an einem besonderen Stativ sich senkrecht verstellen läſst.

Wie aus den Abbildungen sichtbar wird, giebt der Brenner nach Abschrauben der Brennerröhre (*c*) eine Sparflamme (*b*), welche als Mittelflamme dienen kann. Durch Aufsetzen des Ringes (*K*) erhält man einen zur Erhitzung des Siedemantels geeigneten Kranzbrenner. Das Zwischenstück (*p*) besteht aus Speckstein, Thon oder Porzellan, ist nach oben und unten mit Asbestpapier befestigt und verhindert die Wärmeableitung. Statt des Kranzbrenners lassen sich auch rechts und links stehende Brenner verwenden (Fig. 85).

Man kann den Brenner leicht auch seitlich drehbar machen, indem man denselben wie in Fig. 88,) vermittelst einer Doppelklemme m Stativ befestigt. Durch Anwendung der Universalgelenk-Klemme E) kann er in jeder nur denkbaren tellung durch Anziehen einer einigen Schraube festgehalten werden Universalbrenner).

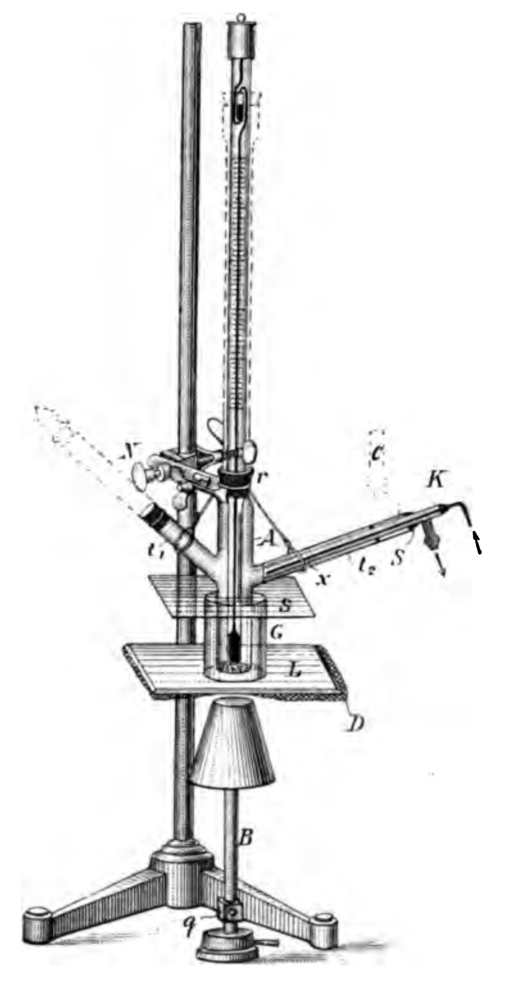


Fig. 89. Siedeapparat mit Luftmantel.

Apparat mit Luftmantel.

Der soeben beschriebene Apparat mit Dampfmantel ist dem nun anzureihenden von BECKMANN neuerdings konstruierten Apparat[1] mit Luftmantel zwar prinzipiell überlegen, der Dampfmantel die Umgebung des Siederohrs stets auf der Siedetemperatur des Lösungsmittels hält. Dafür ist aber bei dieser Neukonstruktion die Menge des erforderlichen Lösungsmittels thunlichst herabgemindert, der anscheinend etwas sorgfältigere Behandlung erfordernde Platinstift vermieden, sowie auch der wünschenswerten Durchsichtigkeit des Apparats Rechnung getragen. Gegenüber dem Apparat mit Dampfmantel bietet der neue Apparat mit Luftmantel die

[1] *Z. P.* 21. 245.

Bequemlichkeit, daſs beim Arbeiten auch mit hochsiedenden Lösungsmitteln eine Bunsenflamme ausreicht, höchstens ein Kühler erforderlich ist und alle Apparatteile, ausgenommen das Thermometer, mit den Hilfsmitteln eines Laboratorims überall und jederzeit hergestellt bezw. ergänzt werden können.

So erscheint es denn nicht ausgeschlossen, daſs diese einfache Form die früheren komplizierteren verdrängen wird. Da aber zur Zeit noch meist nach den beiden vorausgehend beschriebenen Methoden gearbeitet wird, haben wir sie so ausführlich besprochen.

Beschreibung des Siedeapparats.

Der Apparat (Fig. 89) besteht aus dem Siedegefäſs A, welches zwei seitliche Tuben t_1 und t_2 besitzt. t_1 dient zum Einbringen der Substanz, t_2 zum Einführen eines inneren Kühlers K.

Das Siedegefäſs A setzt sich nach unten bis über den angepaſsten Ausschnitt einer Asbestpappe L fort und ruht mit dem Boden auf einem

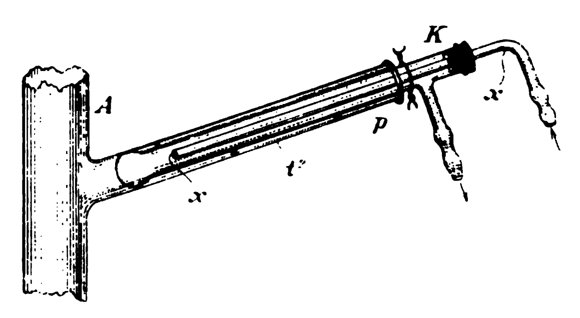


Fig. 90. Siederohr mit einem Tubus und lose eingehängtem Kühler.

darunterliegenden Drahtnetze D. Unterhalb des Verschluſsstopfens r wird das Siederohr durch eine gewöhnliche Stativklammer N gehalten. Drahtnetz und Asbestpappe ruhen auf einem Stativringe.

Zum Schutze gegen äuſsere Abkühlung dient der Glascylinder G, den man durch Absprengen[1] eines Lampencylinders erhalten kann, und der nach oben durch eine dünne Glimmerplatte oder eine Platte aus anderem Material (Glas, Asbestpapier etc.) abgeschlossen wird (Luftmantel[2]).

Die punktierten Fortsetzungen des Siedegefäſses A und des seitlichen Tubus (t_1) stellen den Apparat dar, wie er zu Versuchen mit Substanzen, welche die Stopfen angreifen, modifiziert werden kann. Der Tubus t_1 kann event. auch ganz wegfallen, Fig. 89; zur Einführung der Substanz dient dann t^2 nach vorübergehender oder dauernder Entfernung des Kühlers. Bei Sub-

[1] Sichere Methode zum Absprengen von Glas: siehe E. Beckmann, Zeitschrift f. analyt. Chemie 25, 530 (1886).

[2] Statt der einfachen Luftschicht, welche für gewöhnlich genügt, kann durch Anwendung von zwei und mehr Cylindern von verschiedener Weite leicht eine doppelte und mehrfache Luftschicht hergestellt werden.

stanzen, welche über 100° sieden, genügt bloſse Luftkühlung. An dem seitlichen Tubus t_2 (Fig. 89) ist ein punktiert gezeichnetes Chlorcalciumrohr *C*, für alle Fälle vorgesehen, wo hygroskopische Substanzen untersucht werden oder wo die Temperatur des Kühlwassers unter dem Taupunkt der Luft liegt. In anderen Fällen kann dasselbe fortfallen, ebenso wie die feste Verbindung *s* zwischen dem äuſseren Wasserrohr des Kühlers und dem Tubus t_2 (Fig. 89). Im letzteren Falle gestattet ein dünner Platindraht (Figur 90, *p*), den Kühler in jeder gewünschten Lage festzuhalten. Das äuſsere Wasserrohr *K* des Kühlers wird durch Glasansätze verhindert, am Tubus anzuliegen und gröſsere Schichten Flüssigkeit zurückzuhalten. Um zu vermeiden, daſs Tropfen kondensierter Flüssigkeit auf einmal in das Siedegefäſs zurückfallen, was erhebliche Temperaturschwankungen zur Folge haben kann, reicht das Kühlrohr nicht ganz bis in das Siedegefäſs hinein und ist am unteren Ende, wie aus Figur 89 und 90 ersichtlich wird, aufgeblasen und seitlich zusammengedrückt. Ein über die Brennerröhre des Brenners *B* geschobener horizontal durchbohrter Korkwürfel *q* gestattet den Luftzutritt in bequemer Weise zu regulieren. Wie früher schon angegeben wurde, ist für Regulierung der Flammenhöhe die Anwendung eines Präzisionshahns zwar nicht notwendig aber bequem.

Um den Brenner bequem richtig aufzustellen, wird die Stelle des Drahtnetzes, wo das Siederohr direkt oder nach Unterlegen von etwas Asbestpapier aufsteht, durch ein herabhängendes Häkchen oder Schleifchen aus Kupferdraht markiert.

Füllung des Apparats, Heizung, Einführung von Lösungsmittel und Substanz.

Das Lösungsmittel kann eingewogen oder einpipettiert werden. Zur Ersparung von Rechnungen ist es zweckmäſsig, 10 g Lösungsmittel (innerhalb eines Decigramms genau) zu verwenden; jedenfalls nimmt man aber so viel davon, daſs die Flüssigkeit bei Siedehitze das Thermometer bedeckt. An dem Apparat ist eine Drahtschleife zum Aufhängen an der Wage vorgesehen.

Als Füllmaterial werden zunächst 5—10 g gewaschener und ausgeglühter Platintetraëder (Fig. 91) hinzugegeben, welche sich in folgender Weise herstellen lassen.



Fig. 91. Platintetraëder (natürliche Gröſse).

Dünnes Platinblech (100 cm² = 2 g) wird eng zusammengerollt und darauf mit einer Schere unter jedesmaliger Drehung um 90° so zerschnitten, daſs die abfallenden Stücke Tetraëderform erhalten.[1] Durch diese Gestalt ist ein Verlust durch Wegrollen vermieden. Das Gewicht jedes Tetraëders beträgt etwa 0,25 g. Die zwischen den Lagen der Platinfolie befindliche Luft befördert gleichmäſsiges Sieden; Körperchen aus Platindrahtnetz verhindern das Stoſsen in geringerem Grade.

Das Anheizen geschieht in der Weise, daſs man die Flamme vergröſsert, bis die Flüssigkeit völlig siedet und das Thermometer bei noch etwas ver-

[1] Heräus, Hanau, liefert die Tetraëder auch fertig.

mehrter Flammenhöhe nur um einige Hundertstel Grade steigt.[1] :
meiden einer Überhitzung wird nicht mehr wie früher durch weite
Regulierung der Flammenhöhe bewirkt, sondern in sicherer und be
Weise durch Nachfüllen des Füllmaterials in Portionen von etwa
weitere Zusätze eine Erniedrigung des Siedepunkts um höchstens $^1/_{100}$
rufen. Über 16—20 g Füllmaterial werden kaum jemals nötig sein

Steht nicht die genügende Menge Platin zu Gebote, so wird nu
2—5 g, davon verwendet, als notwendig ist, um ein eventuelles St
Flüssigkeit durch das spezifisch schwerere, nicht so leicht aufzu
Material[2] in den Wirkungen zu mildern.

Im übrigen kann man bei nicht zu schweren Flüssigkeiten
Füllmaterial, Glas, Granaten etc. verwenden.

Wie Überhitzungen durch Füllmaterial weggenommen werden,
Beispiel mit Wasser zeigen:

Versuch I.

Füllmaterial		Siedetemperatur (willkürl
1 g	Platintetraëder	0,39 °
3	„	0,332
5	„	0,300
7	„	0,280
9	„	0,265
11	„	0,260
13	„	0,260

Versuch II.

1 g	Glaskügelchen	0,60°
3	„	0,45
5	„	0,38
Stoſsen durch 2 g Platin beseitigt		
7	„	0,28
9	„	0,26
11	„	0,25
13	„	0,24
15	„	0,24

Zur Einführung der zu untersuchenden Substanz bedient man
weder der Pastillenform, des Platinsiebchens, oder, bei Flüssigkeiten, d
beschriebenen Einfüllpipette.

Konstanz der Temperatur und Beschaffenheit des Lösungsm

Als „richtiges Sieden" hat Beckmann früher[3] dasjenige bezeichn
das Thermometer sich konstant einstellt und seinen Stand auch n
ändert, wenn die Heizflamme mäſsig vergröſsert oder verkleinert wir
dem obigen Verfahren wird „richtiges Sieden" am Einstellen einer k

[1] Unvollständiges Sieden würde ganz fehlerhafte Werte liefern.

[2] Gelegentlich lassen sich auch Silber und andere Metalle in geeign
(zusammengerolltes Blech, Schnitzel) gegen das Stoſsen benutzen.

[3] *Z. P.* 15. 667.

Temperatur und am Aufhören eines Temperaturrückgangs beim Zusatz von Füllmaterial zu der anfangs etwas überhitzten, lebhaft siedenden Flüssigkeit erkannt. In der Praxis zeigt sich nun, dafs bei Zusatz von steigenden Mengen Füllmaterial die anfänglichen Temperaturschwankungen eher aufhören, als die Überhitzung ganz beseitigt wird. Wenn die Überhitzung im Lösungsmittel und in der Lösung die gleiche wäre, käme dieselbe für die Bestimmung der „Siedepunktserhöhungen" nicht in Betracht.

Dafs aber bei Lösungen die Siedeverhältnisse nicht immer die gleichen sind, wie beim Lösungsmittel, ergiebt sich schon daraus, dafs die Zugabe der Substanz bald zu reichlicherer Dampfentwickelung in kleineren Blasen führt, wodurch einem Stofsen und einer Überhitzung entgegengewirkt werden mufs, bald aber die Neigung zum Stofsen und also die Bildung gröfserer, stärker überhitzter Dampfblasen befördert. Eine Verminderung der Überhitzung würde zu hohe, eine Vermehrung derselben zu geringe Molekularwerte, insbesondere bei verdünnten Lösungen liefern. Man wird deshalb Überhitzungen durch genügendes Füllmaterial thunlichst zu vermeiden suchen.

Je nach der Siedetemperatur des Lösungsmittels ist der Temperaturausgleich des Apparats und Thermometers nach dem Anheizen in etwa 10—15 Minuten so weit erreicht, dafs die genaue Temperaturregulierung mit Füllmaterial erfolgen kann. Man sei im Ablesen nicht zu ängstlich, insbesondere nicht, wenn nach dem Einwerfen von Füllmaterial oder Substanz nur geringe Temperaturänderungen auszugleichen sind. Stets vergegenwärtige man sich den prozentualen Fehler, welcher durch eine fehlerhafte Temperaturbestimmung bedingt wird und den Umstand, dafs Fehler von einigen Prozent gewöhnlich belanglos sind. In der Regel werden dann 5 Minuten hinreichen, eine Konstanz herzustellen. In 1 Stunde kann eine Serie von drei Bestimmungen vom ersten Anheizen ab einschliefslich des eventuellen Pressens von Pastillen und der Wägungen gut erledigt werden.

Die Pastillen tariert man bequem insgesamt auf einem Uhrglas und wägt nach jedesmatigem Einführen von Substanz zurück. Während der Zeit der Wägung gleicht sich dann gewöhnlich die Temperatur wieder aus.

Da die eigentlichen Bestimmungen bei rasch löslichen Körpern nur 5—20 Minuten in Anspruch nehmen, lassen sich auch bei etwas variablem Barometerstand fast immer brauchbare Resultate gewinnen.

Beschaffenheit des Lösungsmittels. Unter Einhaltung der erwähnten Vorsichtsmafsregeln wird es nicht schwierig sein, konstante Temperaturen zu erhalten, wenn, wie vorausgesetzt, reines Lösungsmittel zur Verwendung gelangt.

Bei der Siedepunktsmethode ist eine Verunreinigung des Lösungsmittels mit einer anderen flüchtigen Substanz deshalb von besonders grofsem Belang, weil hier alsbald ein Fraktionieren beginnen kann und eventuell durch Diffusion in die kälteren Luftschichten und folgende Kondensation dem Lösungsmittel leicht ein Teil der Beimischung entzogen wird. Damit geht aber eine Änderung des Siedepunkts Hand in Hand. Ein Teil der Mifserfolge mit der Siedepunktsmethode ist auf Verwendung nicht genügend gereinigter Lösungsmittel zurückzuführen.

Bei nicht genügend gereinigtem Äther, alkoholhaltigem Chloroform u. s. w. sieht man den Siedepunkt fortwährend langsam ansteigen, und es ist unmöglich, eine völlige Konstanz zu erreichen. Da dieses Ansteigen nur langsam

nach hundertstel Graden erfolgt, lassen sich bei raschem Arbeiten unb desselben annähernd richtige Bestimmungen erzielen.

Ein Versuch mit Benzil (Mol.-Gew. = 210) in einem nicht l siedenden Äther[1] mag dies illustrieren:

Äther für sich.			Bestimmung.		
Während des Siedens in		Steigerung des Siedepunkts	g-Substanz auf 100 g Lösung.	Erhöhung	M
	10 Minuten	0,06	1,21	0,11	
weiteren	9 „	0,02	2,41	0,231	
„	15 „	0,04	5,06	0,505	
„	23 „	0,045	7,54	0,750	
„	16 „	0,025			

Von den solchen Versuchen anhaftenden Unsicherheiten wird n aber gern nach Möglichkeit frei zu machen suchen.

Dieses geschieht einmal durch geeignete Reinigung und Frak mit LINNEMANN'schem Aufsatz, bis die Flüssigkeit innerhalb einiger Grade übergeht, sodann durch eine Aufbewahrung, welche die n liche Veränderung bezw. Zersetzung möglichst ausschliefst. Um die Mengen reinen Lösungsmittels, welche zu einer Molekulargewicht mung nötig sind, zur Verfügung zu haben, wird die beim Fraktioni



Fig. 92. Destilliervorlage ($^1/_6$ der wirklichen Gröfse).

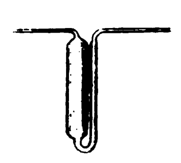


Fig. 93. Pipette zum Aufbewahre Lösungsmittel ($^1/_6$ der wirklichen G

haltene reine Fraktion in der mit Chlorcalciumrohr verschlossenen (Fig. 92) aufgefangen.

Nach Entfernung des Chlorcalciumrohrs taucht man in den d eignetes Drehen mit Flüssigkeit stets leicht zu füllenden seitlichen Tu rechte Ende der Pipette (Fig. 93), von der Form des SPRENGEL-Os schen Pyknometers und saugt unter Vorlegung eines Chlorcalciumr anderen Ende dieselbe voll. Auf diese Weise wird das ganze Des Pipetten gefüllt und durch Abschmelzen der Kapillarenden unter V gebracht. Lichtempfindliche Substanzen sind an einem dunklen O eventuell in Pipetten von braunem Glase aufzubewahren.

Die Entleerung geschieht nach Abschneiden der Endspitzen unter Einblasen trockner Luft. Die entleerten Pipetten werden imme zu neuen Füllungen verwendet und schliefslich, gar zu verkürzt, m Kapillarenden versehen.

Die Anführung einer Anzahl von Versuchsergebnissen wird an ein Urteil über die Brauchbarkeit der neuen Methode ermöglichen.

[1] Handelsmarke: „Aether pro narcosi“. ERDMANN.

g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht
Lösungsmittel: Anilin.		
Molekulare Erhöhung für 100 g nach den früheren Versuchen = 32,2°.		
Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH$ = 244 (736,5 mm Druck).		
0,88	0,130	218
2,53	0,342	238
4,39	0,576	245
Lösungsmittel: Benzol.		
Molekulare Erhöhung für 100 g = 26,1°.		
Benzil $(C_6H_5CO)_2$ = 210 (741 mm Druck).		
1,68	0,204	215
3,81	0,460	216
5,33	0,644	216
Lösungsmittel: Äthylalkohol.		
Molekulare Erhöhung für 100 g = 11,5°.		
Salicylsäure $(C_6H_4OH)COOH$ = 138 (739 mm Druck).		
2,24	0,179	144
4,80	0,405	136
6,98	0,595	135
10,28	0,885	134
Lösungsmittel: Chloroform.		
Molekulare Erhöhung für 100 g = 35,9°.		
Benzil, $(C_6H_5CO)_2$ = 210 (737 mm Druck).		
0,82	0,140	211
1,69	0,282	215
3,55	0,597	214
Lösungsmittel: Äther.		
Molekulare Erhöhung für 100 g = 21,1°.		
Benzil, $(C_6H_5CO)_2$ = 210 (741 mm Druck).		
1,19	0,120	209
2,98	0,303	208
5,02	0,506	210
9,51	0,913	220

Zum Schlufs sei darauf hingewiesen, dafs noch eine sehr grofse Anzahl ger Methoden oder abgeänderter Apparate für die von uns beschrie- Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung vorgeschlagen worden Die schon damals sehr umfangreiche Gesamtlitteratur des Gegenstandes man bis zum Jahre 1889 in den Berichten der deutschen chemischen schaft Band 22, S. 1084 zusammengestellt.

Schmelzpunktsbestimmung.

Bestimmung im Kapillarrohr im Doppelbade.
Korrektur der Thermometer.
Füllungsmaterial der Bäder.
Der eigentliche Schmelzpunkt.
Allgemeinverhalten der Substanzen beim Schmelzen.
Bestimmung bei sehr hoch schmelzenden und sog. unschmelzbaren Substanzen.

Wir verdanken LANDOLT[1] die ersten ausführlichen Untersuchungen über die Methoden der Schmelzpunktsbestimmung, welche sich beziehen auf:

Schmelzen- und Erstarrenlassen gröſserer Mengen mit direkt eingetauchtem Thermometer;

Erhitzen der Substauz in Kapillarröhren verschiedener Form, auch PICCARDscher Röhrchen[2] in Flüssigkeits- oder Luftbädern;

Das LÖWEsche[3] Verfahren, einen mit der Substanz überzogenen Platindraht in einem Quecksilberbade zu erwärmen, bis durch Abschmelzen Kontakt der Metalle entsteht und dadurch ein elektrischer Strom geschlossen wird. Ein dem letzten ähnliches Verfahren hat CHRISTOMANOS[4] beschrieben. Nach WOLFF[5] soll das LÖWEsche Verfahren bei Verwendung eines recht dünnen Platindrahts sehr gute Resultate geben.

Die Resultate LANDOLTS sind folgende:

Die Methode des Schmelzen- und Erstarrenlassens liefert stets sehr übereinstimmende Zahlen, und sie muſs als die einzige bezeichnet werden, welche zu sicheren Resultaten führt. Hierzu ist aber immer die Anwendung von etwa 20 g des Körpers nötig. Bei Benutzung gröſserer Quantitäten läſst sich im allgemeinen leichter die Temperatur der Erstarrung als diejenige der Schmelzung ermitteln.

Im Spezialfall verfuhr er folgendermaſsen: 18 g pulverförmiges Anthracen wurden in ein 30 mm weites und 175 mm langes Reagenzrohr gebracht und letzteres in ein solches von 40 mm Durchmesser eingesetzt. Das Ganze umgab man mit einem beiderseitig offenen Glascylinder, unter welchem sich eine Lampe mit ringförmigem Brenner befand. Die innerste Röhre wurde durch einen Kork geschlossen, durch den das Thermometer und ein Rührer gingen. Letzterer wurde mit der Hand in Bewegung gesetzt, sobald beim Erhitzen des Luftbades das Schmelzen begann. Beginn des Schmelzens bei 196°, bei 197° alles geschmolzen, Beginn des Erstarrens bei 196,2°, aber — ohne daſs der Erstarrungspunkt konstant wurde.

Die Schmelzpunktsbestimmungen mittels der Kapillarröhrchen verschiedener Form können untereinander erheblich abweichen, bisweilen fallen dieselben mit den richtigen Werten zusammen, meistens aber sind die erhaltenen Resultate zu hoch, namentlich bei Anwendung enger Röhrchen.

Die elektrische Methode giebt nach LANDOLT ebenfalls wenig übereinstimmende und leicht zu hohe Schmelzpunkte.

---

[1] *Z. P.* 4. 357. — [2] *B.* 8. 687. — [3] *Z. A.* 11. 211. — [4] *B.* **28. 1093.**
[5] *Dingler*, Polyt. Journ. 217. 411. u. 220. 529.

Apparate zur Schmelzpunktsbestimmung im Kapillarröhrchen.

Für gewöhnlich nimmt man im Laboratorium die Schmelzpunktsbestimmungen nach der Methode 2 in Kapillarröhren vor, schon weil man sie mit minimalen Substanzmengen ausführen kann.

Verfasser bedient sich für gewöhnlich des von GRÄBE[1] angegebenen Apparates. Er besteht aus folgender Art von Doppelbad. In einen Kolben aus Jenenser Glas, der sich erfahrungsgemäfs auch bei dem Erhitzen mit Schwefelsäure sehr lange wiederstandsfähig erweist, wird ein gewöhnliches Reagenzglas gehängt, dessen Länge und Durchmesser so gewählt ist, dafs es ohne weitere Befestigung mit seinem Ringe auf dem Halse des Kolbens aufliegt. Man füllt den Kolben und auch das Reagenzrohr mit konzentrierter Schwefelsäure. In das Reagenzglas stellt man das Thermometer. Um an ihm das Kapillarröhrchen zu befestigen, pflegt man sich eines Gummiringes zu bedienen, der jedoch bei höherem Schmelzpunkt der Substanz bald von den sauren Dämpfen der Schwefelsäure unter gleichzeitiger, sehr unerfreulicher Schwärzung der Säure selbst zerstört wird.

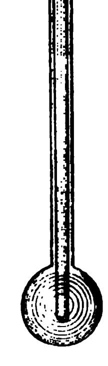


Fig. 94. Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung nach GRÄBE.

Andere versuchen das Kapillarröhrchen mittels Platindrahts zu befestigen; dieser pflegt aber bald vom Thermometer herunterzurutschen. MICHAEL[2] hat deshalb empfohlen, den zu Schmelzpunktsbestimmungen dienenden Thermometern 20–30 mm oberhalb der Kugel ein Glaspünktchen anschmelzen zu lassen, womit dieser Übelstand beseitigt ist.

Doch läfst sich jede Sonderbefestigung des Kapillarröhrchens am Thermometerrohr vermeiden, wenn man so verfährt, dafs man die Kugel des Thermometers durch Eintauchen mit ein wenig Schwefelsäure versieht, und durch diesen möglichst kleinen Tropfen das Kapillarröhrchen zieht, es gleichzeitig weiterhin am Thermometer entlang streichend. Die Adhäsion durch die Schwefelsäure ist dann so stark, dafs das Kapillarrohr, obgleich es, so weit man es mit den Fingern fafste, frei von Schwefelsäure geblieben ist, dennoch so fest am Thermometer haftet, dafs man es jetzt ohne sein Abfallen befürchten zu müssen, in die Schwefelsäure des Reagenzrohrs mit ihm eintauchen und nach beendigter Bestimmung und genügendem Erkalten wieder mit ihm zusammen herausheben kann.

Korrektur der Thermometer.

Nach REISSERT[3] soll man den Nullpunkt der für diese Bestimmungen dienenden Thermometer von Zeit zu Zeit feststellen und die entsprechende Korrektur anbringen. Man mufs sie für den herausragenden Quecksilberfaden nach ihm stets ausführen, da ohne sie, infolge der sehr verschieden grofsen Fehler der Thermometer, Differenzen von mehreren Graden eintreten können. Ist man im Besitz der RIMBACHschen Tabellen, die sich in den Berichten der deutschen

[1] *Ann.* 238. 320. — [2] *B.* 28. 1629. — [3] *B.* 23. 2241.

chemischen Gesellschaft[1] abgedruckt finden, so ist die Anbringung d rektur eine äufserst einfache Operation. Die Korrektion nach Kopp liefert dagegen nach Rimbach bei langen Fäden zu niedrige, bei k hohe Werte.

Zumeist wird aber auf derartige Korrekturen kein Wert gelegt, dieses oft wünschenswert wäre. Roth,[2] der einen auch ohne An von Korrekturen recht genaue Zahlen angeben den vorhergehendensich anschliefsenden Appar struiert hat, äufserst sich über diese Angelegen gendermafsen:

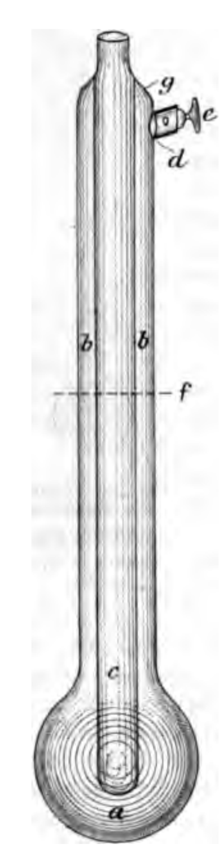
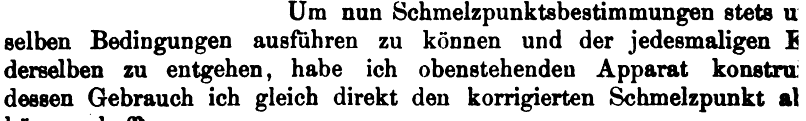


Fig. 95. Roths Apparat.

Die Angaben über den Schmelzpunkt eines beziehen sich in den chemischen Abhandlungen gemeinen auf den unkorrigierten Schmelzpunkt d In den meisten Fällen wird die Korrektur verna trotzdem die Angaben durch die Korrektur so die Litteratur, als auch für den praktischen (erhöhten Wert erhalten. Würde die Korrektu gehends eingeführt, so würden die jetzt so häufig renzen zwischen den angegebenen und den ge Zahlen vielfach fortfallen. Für denjenigen, wel Schmelzpunkt eines neuen Körpers bestimmt, glatte Schmelzen desselben vielleicht Hauptzw Operation sein. Einem anderen jedoch, wel Schmelzpunkt später als Hilfsmittel zur Inden des Körpers benutzen will, ist eine vollständig einstimmung seines gefundenen Schmelzpunkts m angegebenen höchst erwünscht, ja für ihn nötig.

Die Differenzen in den Angaben unkorrigierter punkte werden wahrscheinlich noch dadurch ve dafs die Bestimmungen derselben nicht einheitlich ge Zum Teil werden sie ausgeführt, indem man das meter direkt in Schwefelsäure eingetaucht, zum T der Methode von Anschütz, die von der Gräbes nur durch die Form des Apparats unterscheid sich das Thermometer dem gröfsten Teil sein nach in einem Luftbade befindet. Die mittlere ratur wird bei letzterer Methode eine gröfsere ersterer und demgemäfs auch die Differenz zwis gefundenen Schmelzpunkten eine gröfsere sein.

Um nun Schmelzpunktsbestimmungen stets u selben Bedingungen ausführen zu können und der jedesmaligen K derselben zu entgehen, habe ich obenstehenden Apparat konstru dessen Gebrauch ich gleich direkt den korrigierten Schmelzpunkt al können hoffte.



In einen Rundkolben a von 65 mm Durchmesser und 200 mm 28 mm weitem Halse b ist ein 15 mm weites Glasrohr c bis 17 Boden des Rundkolbens eingelassen. Dieses Rohr ist unten geschlos

[1] *B.* 22. 3072. — [2] *B.* 19. 1970.

…ei g mit dem Kolbenhalse b verschmolzen. Bei d ist ein 11 mm weiter Tubus eingelassen, welcher seitlich eine runde Öffnung besitzt. In diesen Tubus paſst ein eingeschliffener, hohler Glasstöpsel e, an welchem sich gleichfalls eine seitliche Öffnung befindet.

Vor dem Gebrauche wird der Kolben a durch den Tubus mit konzentrierter farbloser Schwefelsäure bis zur Marke f etwa gefüllt, dann wird der Stopfen e so eingefügt, daſs die beiden seitlichen Öffnungen von e und d korrespondieren. Wird nun die Schwefelsäure erhitzt, so steigt sie in b in die Höhe und so befindet sich ein in c eingeführtes Thermometer bis nahezu 280° in einem von heiſser Schwefelsäure umschlossenen Luftbade.

Meine nächste Aufgabe bestand darin, nachzuweisen, ob in diesem Luftbade überall eine gleiche Temperatur herrschte, oder ob in verschiedener Höhe desselben Temperaturdifferenzen auftreten. Letzteres ist der Fall; doch sind die gefundenen Differenzen sehr geringe. Beim Anwärmen (60—70°) entsteht eine Differenz von 8°, die sich aber durch verlangsamtes Erwärmen bis auf 3—4° herabdrücken läſst. In höherer Temperatur tritt allmählich auch bei fortschreitendem Erwärmen von selbst ein Ausgleich ein, und gegen 150° beträgt die Differenz wiederum 3—4°; ein weiterer Ausgleich der Temperaturen findet nun nicht mehr statt. Die Gröſse der Korrektur, welche diese Differenz bei einer Schmelzpunktsbestimmung hervorruft, ist = 0,16°, eine Gröſse, die wir um so mehr vernachläſsigen dürfen, als auch die jetzige Methode der Schmelzpunktskorrektion gleich groſse, ja gröſsere Differenzen nicht ausschlieſst.

Hiernach müſsten die in vorbeschriebenem Apparate abgelesenen Schmelzpunkte korrigierte sein. Und in der That wies ich experimentell nach, daſs die gefundenen Schmelzpunkte mit solchen, die in freier Schwefelsäure bestimmt und nach bekannter Formel[1] korrigiert sind, so nahe, wie es Beobachtungsfehler zulassen, übereinstimmen.

Ich benutzte zu den folgenden Bestimmungen ein und dasselbe Thermometer. Bei den Bestimmungen in freier Schwefelsäure tauchte es bis —10° einer Skala in dieselbe ein. Bei den Bestimmungen im Schmelzpunktsapparat war das Thermometer bis 280° von Schwefelsäure umgeben.

	Schmelzpunkt bestimmt in			
	mittl. Temp.	H_2SO_4	Apparat	korrig.
Benzoesäure	35°	121,5°	123°	123,3°
Harnstoff	35	132	135,5—134	134,1
α-Pikolinquecksilberdoppelsalz	35	154	156,5—157	157
Pyridinquecksilberdoppelsalz	40	174,5	178	178,4
β-Dinitronaphtalin	35	168,5	172	172,2
Nikotinsäure	50	228	235	234,6

Praktisch hat sich der Apparat aufs beste bewährt. Die Schwefelsäure, welche ich vor einem Jahre einfüllte, ist heute noch ebenso farblos und nahezu von demselben spezifischen Gewicht wie damals. Vor allem aber ist hervorzuheben, daſs sich in ihm die Schmelzpunktsbestimmungen sehr scharf aus-

[1] $0{,}000156\ a\ (t - t_0)$.
t Ablesung des Thermometers.
t_0 die Temperatur.
a die in Graden ausgedrückte Länge des herausragenden Fadens.

führen lassen, weil so leicht kein Überhitzen der Schwefelsäure eintritt, obschon zur Erreichung höherer Temperaturen mit lebhafter Flamme erhitzt werden mufs. Einerseits verhindert die im Apparate befindliche verhältnismäfsig grofse Menge Säure ein solches Überhitzen, andererseits wird durch den Druck, welchen die hohe Säule in *b* auf *a* ausübt, ein ausserordentlich lebhafter Austausch zwischen den kälteren und wärmeren Säureschichten bewirkt, wodurch einem Überhitzen gleichfalls energisch entgegengesetzt wird. Demgegenüber hebt ROTH als einzigen Übelstand des Apparats hervor, dafs sich in ihm Temperaturen, die über 250° liegen, schwierig erreichen lassen.

Füllungsmaterial der Bäder.

Für gewöhnlich werden beide Apparate mit Schwefelsäure wegen ihres hohen Siedepunkts gefällt. Man kann aber auch Olivenöl, Glycerin und ähnliches anwenden. Weiteres hierüber finden wir noch bei MICHAELS Verfahren zur Schmelzpunktsbestimmung unter besonderen Verhältnissen.

Für unter 100° schmelzende Körper kann natürlich auch Wasser dienen. Zu den unter 100° schmelzenden Körpern gehören nun alle Fette, von denen besonders oft Schmelzpunktsbestimmungen zu machen sind. Da nun Fett und Wasser aufeinander nicht wirken, braucht das Kapillarröhrchen unten nicht geschlossen zu sein und schon BOUIS[1] hat daraufhin folgende elegante Methode gerade zur Bestimmung ihres Schmelzpunkts angegeben.

Man taucht ein beiderseits offenes Kapillarröhrchen etwa $^1/_2$ cm tief in das geschmolzene Fett, läfst dieses im Röhrchen erstarren, und befestigt es alsdann mit einem Kautschukring am Thermometer. Nunmehr beobachtet man den Punkt, bei welchem nach dem Erwärmen des Wassers, im inneren Reagenzglas des GRÄBE'schen Apparats etwa, Wasser mit dem geschmolzenen Fett im Kapillarrohr aufsteigt. Die vom Verfasser aufserordentlich oft benutzte Methode giebt bei Stearinsäure, Palmitinsäure und Gemischen von diesen ausgezeichnete, sehr zuverlässige Resultate.

Der eigentliche Schmelzpunkt.

Nach REISSERT,[2] der sich sehr ausführlich mit der Frage beschäftigt hat, welcher Punkt als der wahre Schmelzpunkt anzusehen ist, ist der des beginnenden Schmelzens als eigentlicher Schmelzpunkt anzugeben. Weil die Temperatur innerhalb der Kapillarröhre stets etwas niedriger als an ihren Wänden ist, schmelzen die an der Glaswand haftenden Teilchen etwas früher als die im Innern befindlichen Partien, und die Verflüssigung dieser ersten Anteile liegt eben der wahren Schmelztemperatur am nächsten. Es empfiehlt sich daher oft, die Kapillare nach dem Füllen der Substanz durch Aufklopfen wieder zu entleeren und nun an den jetzt noch am Glase haftenden Teilchen den Schmelzpunkt zu bestimmen.

Zu welchen Irrthümern ungenaue Schmelzpunktsbestimmungen führen können, zeigt die noch im Jahre 1895 auf derartiges hin aufgestellte Be-

[1] *Ann.* 44. 152. — [2] *B.* 23. 2241.

auptung HOWES,[1] dafs die Phtalsäure in zwei Modifikationen, nämlich einer i 203° und einer bei 184° schmelzenden existiere. Er wollte danach in e Litteratur eine α- und eine β-Phtalsäure einführen, indem er annahm, dafs dem einen Falle die mit den Carboxylen verbundenen Kohlenstoffatome urch einfache, in dem anderen durch doppelte Bindung vereinigt sind. Er at zum grofsen Teil auf seine Schmelzpunktbestimmungen hin die früher oft iskutierte und schliefslich seit langem im verneinenden Sinne entschiedene rage über die Isomerie der 1 2- und 1 6-Benzolderivate wieder angeregt, nd im entgegengesetzten Sinne entschieden zu haben geglaubt. Doch zeigten ie Untersuchungen GRÄBES,[2] der die Angaben HOWES prüfte, dafs von inem bestimmten Schmelzpunkt der Phtalsäure in den üblichen Apparaten berhaupt nicht die Rede sein kann.[3] Je nach der Art des Erhitzens, der lenge der Substanz und dem Durchmesser des Schmelzpunktsröhrchens kann an das Schmelzen bei jeder beliebigen, zwischen 180—200° liegenden emperatur bewirken. In der Regel beobachtete er es bei 195°, etwas tiefer ei langsamem Erhitzen des Bades und etwas höher bei schnellem Erwärmen. 'ielleicht ist aber die Bestimmung auch des Schmelzpunktes der so leicht in Anhydrid bildenden Phtalsäure nach der neuen Methode MICHAELS, die ir zum Schlufs dieses Abschnittes bringen, in zuverläfsiger Weise zu ermögchen. Dieses Beispiel zeigt gewifs deutlich, von welchem Interresse zuverissige Schmelzpunktsbestimmungen sein können und wie erfreulich die Veresserung der Methoden hierfür ist.

Das Allgemeinverhalten der Substanzen beim Schmelzen.

Erfahrungsgemäfs drücken Verunreinigungen den Schmelzpunkt fast stets ı auffallend starkem Mafse herab. Als besonders markantes Beispiel sei ie Mitteilung SALKOWSKIS[4] angeführt, der zufolge ein Gemisch von 5 Teilen Hydrozimmtsäure und 65 Teilen Phenylessigsäure schon bei 21° chmilzt und bei Zimmertemperatur lange flüssig bleibt, während reine Hydroimmtsäure bei 77°, reine Phenylessigsäure bei 47,5° schmilzt.

Das Gegenteil ist nur sehr selten beobachtet; so erwähnt WALLACH,[5] als unreine Präparate von Kampferderivaten höher schmelzen als die reinen.

Auch zeigen ganze Körperklassen hinsichtlich ihrer Schmelzpunkte ein estimmtes Verhalten. So differieren Ortsisomere, die fast den gleichen chmelzpunkt zeigen, in dem Schmelzpunkte ihrer Acetylderivate zumeist edeutend, und der Schmelzpunkt der Hydrazone[6] wird nur bei raschem rhitzen konstant gefunden.

Besondere Schwierigkeiten bereiten Schmelzpunktsbestimmungen, wenn as Material, von dem sie bestimmt werden sollen, zur Wasserabgabe neigt. s seien hierfür die Erfahrungen mit dem Schmelzpunkt der Camphoronure angeführt. KACHLER[7] giebt ihn zu 110° oder 115° an, und sagt reits, dafs er schwer zu bestimmen sei. KISSLING[8] fand ihn bei 137°. äter fanden KACHLER und SPITZER,[9] dafs der Schmelzpunkt nicht genau zu

[1] *Am. Ch.* 18. 390. — [2] *B.* 29. 2802. — [3] *Ann.* 238. 321. — [4] *B.* 18. 321.
[5] *B.* 25. 919. — [6] *B.* 23. 1583. — [7] *Ann.* 159. 288. — [8] *Dissert.* Würzburg 1878.
[9] *M. Ch.* 6. 176.

bestimmen ist. Wird die Säure in ein enges dünnwandiges Röhrchen eingefüllt und dieses allmählich im Schwefelsäurebade erhitzt, so beginnt dieselbe zwischen 135—140° zu schmelzen, und bei erneutem Erhitzen der erstarrten Substanz schmilzt diese schon viel niedriger. Um also die Wasserabspaltung möglichst zu vermeiden, wäre bei der Schmelzpunktsbestimmung nur kurze Zeit vor dem eigentlichen Schmelzen zu erhitzen. Wird das, die lufttrockene Camphoronsäure enthaltende Röhrchen in eine bereits auf 140° erhitzte Schwefelsäure gebracht, so bleibt die Substanz im Röhrchen zunächst unverändert und kommt erst nach weiterem Erhitzen über 150°, etwa bei 158°, zum Schmelzen. Wenn die lufttrockene Substanz dagegen längere Zeit auf 100—120° erhitzt wird, so verwandelt sie sich nahezu vollständig in die Verbindung $C_9H_{12}O_5$, welche konstant bei 135—136° schmilzt. Reyher[1] fand, dafs beim raschen Erhitzen, wenn das Schmelzröhrchen erst bei etwa 120° in das Ölbad getaucht wurde, die Säure bei 147° unter Wasserabspaltung zu schmelzen anfing, bei 151° war Ende des Schmelzens unter Auftreiben. Erwärmte er dagegen ganz langsam bei kleiner Flamme, so war der Beginn des Schmelzens bei 138°, deutliches Schmelzen bei 139—141°, bei 141,5° Ende des Schmelzens unter Auftreiben. Nach Hess[2] schmilzt reine Camphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ beim Erhitzen, wenn man die Temperatur oberhalb 100° nur langsam, d, h. pro Minute nur etwa einen Grad steigen läfst, bei 136—137°, indem sie schon vorher unter Wasserverlust, wenigstens gröfstenteils, in die Anhydrocamphoronsäure $C_9H_{12}O_6$ übergegangen ist. Taucht man dagegen eine mit der frischen Säure beschickte Schmelzpunktskapillare in ein auf jene Temperatur erwärmtes Bad, so vergeht ziemlich lange Zeit, ehe das Schmelzen beginnt. Bei sehr schnellem Erhitzen der Badflüssigkeit tritt das Schmelzen stets zwischen 148—150° ein. Bredt[3] hat dann gefunden, daſs Camphoronsäure nach dem Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt 136—137° zeigt. Aus diesen angeführten Daten verschiedener Beobachter sehen wir, dafs das höhere oder niedrigere Schmelzen der Camphoronsäure vom schnellen oder langsamen Erhitzen des Bades abhängt. Aufserdem variiert sie noch je nach der Weite des Schmelzröhrchens, indem in engeren Röhrchen ein früheres Schmelzen als bei weiten, wie es Reisserts Anschauungen entspricht. Die durch das Erhitzen bald mehr bald weniger begünstigte Wasserabspaltung wird wohl hauptsächlich Ursache dieses Verhaltens sein, indem dadurch statt einer einheitlichen Substanz Gemische der Säure mit ihrem Anhydrid zum Schmelzen gebracht werden müssen. Ähnliche Erscheinungen, wie die mitgeteilten, beobachtet man auch bei weiteren Säuren der Kampferreihe[4] sowie an der Trimethylbernsteinsäure[5] u. s. f.

Dafs in manchen Fällen ganz sicher der Wassergehalt Ursache des Verhaltens beim Schmelzen ist, folgt aus der Beobachtung Wolffensteins[6] am Platindoppelsalz des salzsauren Kaseïns, welches mit einem Molekül Wasser $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4 + H_2O$ krystallisiert. Das wasserhaltige Salz schmilzt nämlich bei ca. 78°, wenn man es plötzlich in einen auf die betreffende Temperatur erwärmten Schmelzpunktsapparat bringt. Hingegen schmilzt es erst bei 175°, wenn es in gewöhnlicher Weise langsam im Schmelzapparat erwärmt wird, da das Wasser sehr leicht weggeht. Di

[1] *Dissertat.* 41. — [2] *B.* 28. 2687. — [3] *Ann.* 226. 252. — [4] *B.* 28. 1851.
[5] *Ann.* 292. 78. — [6] *B.* 27. 2617.

wasserfreie Salz zeigt bei den verschiedenen Erwärmungsarten keinen Unterschied im Schmelzpunkt.

Manche Substanzen zeigen auch sozusagen Doppelschmelzpunkte, indem der Beginn des Schmelzens und das volle Schmelzen weit auseinanderliegen. Dahin gehört z. B. das p-Azophenetol.[1] Es schmilzt konstant bei 136° zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei 165° klar und durchsichtig wird.

Das Dibenzoylaceton[2] schmilzt bereits, wenn man es in ein 85—90° warmes Bad taucht, wird dann gegen 93° aber wieder fest und schmilzt nun zum zweiten Male bei 101—102°.

Schmelzpunktsbestimmungen von hochschmelzenden und sogenannten unschmelzbaren Verbindungen.

Schon RIBAN[3] stellte den Schmelzpunkt des Additionsproduktes der Salzsäure mit einem Terpen $C_{10}H_{16}.HCl$, das sehr leicht sein HCl abgiebt, so fest, daſs er ihn in einer mit salzsaurem Gas gefüllten, beiderseits zugeschmolzenen Kapillarröhre bestimmte. Da Chloranil vor dem Schmelzen bereits vollständig sublimiert, füllte GRÄBE[4] ein wenig davon in ein Kapillarröhrchen, schmolz dieses ebenfalls zu und konnte den Schmelzpunkt nun zu 290° bestimmen.

Die Verwendung von nachträglich zugeschmolzenen Röhrchen hat nun MICHAEL[5] in der erforderlichen Weise weiter entwickelt, und so seit dem Jahre 1895 die Schmelzpunktsbestimmungen organischer Verbindungen, deren Schmelzpunkt man bis dahin zum Teil überhaupt nicht ermitteln konnte, ermöglicht. Einige von diesen Körpern, wie die Fumarsäure,[6] entgingen bis dahin der Bestimmung, da sie, bevor die nötige Temperatur erreicht wird, sublimieren; sonstige, wie die Dibrombernsteinsäure,[7] werden vor der Schmelzung zersetzt; während der Schmelzpunkt bei anderen Produkten so hoch liegt, daſs die vorher beschriebenen und bis dahin angewandten Apparate zur Ermittelung desselben sich nicht eignen. Da man durch das Fehlen dieser so charakteristischen Eigenschaft häufig den langen Weg der Analyse und des Studiums der Zersetzungen des Körpers anzutreten genötigt ist, so schien ihm mit Recht eine Methode, bei deren Anwendung die groſse Mehrzahl der bisherigen Ausnahmen verschwindet, von Interesse zu sein.

Bei diesen Versuchen ist er von zwei Gedanken ausgegangen; zunächst schien es nicht ausgeschlossen, daſs, wenn man die zersetzliche oder sublimierbare Substanz in eine Flüssigkeit bringt, die schon bis ziemlich nahe zu dem betreffenden Schmelzpunkt erhitzt ist, und dann rasch weiter erhitzt, die die Zersetzung bezw. Verflüchtigung des Körpers vermieden werde; dann schien es wohl möglich, daſs ein Zuschmelzen des Röhrchens, wodurch man einen etwas gröſseren Druck erreichen kann, in der gleichen Richtung wirken werde.

Bei Bestimmungen von Schmelzpunkten, die unter 300° liegen, hat er den umseitig abgebildeten, von ihm schon früher konstruirten Apparat benutzt, mit der Abänderung, daſs ein enges, unten zugeschmolzenes und oben

[1] *B.* 25. 3332. — [2] *B.* 26. *R.* 874. — [3] *B. Par.* 24. 14. — [4] *Ann.* 263. 19.
[5] *B.* 28. 1629. — [6] *Ann.* 188. 87. — [7] *Ann.* Suppl. II, 90 und *B.* 18. 739.

rechtwinklig gebogenes Glasrohr durch ein zweites Loch, neben dem T
meter, sich leicht auf und nieder bewegen läfst. Etwa 30—40 mm üb
unteren Ende dieses Schiebers wurde das schon erwähnte Glaspünktc
geschmolzen und dicht darüber ein Stück Platindraht zuerst angebund
nun zwei oder dreimal locker um den Schieber gewunden; man erhält
eine Spirale, die dazu dient, die Schmelzröhrchen zu tragen.

Man hat also bisher bei organischen Körpern, deren Schmel
höher als 300° liegen, sich meistens damit begnügt, diese Thatsach
führen, trotzdem jetzt das bis zu 500° gehende T
meter überall zugänglich ist. Als Flüssigkeit zur
mung von Schmelzpunkten, die zwischen 300—400°
zeigt sich nach MICHAEL gewöhnliches Paraffin am
barsten, wovon aber vorher etwa ein Drittel abd
werden mufs. Dasselbe läfst sich zuerst bis auf 4
hitzen. Leider fällt beim Gebrauch des Paraffi
Siedepunkt allmählich, man kann aber eine ziemlic
Anzahl von Bestimmungen ausführen, bevor der Sie
bis auf 380° gefallen ist. Der Schmelzpunktsappa
für so hohe Temperaturen am besten aus schwer s
barem Glas geblasen und die Kugel des äufse
hitzungsrohrs war weggelassen; auch die Schmelzr
waren bei Bestimmungen von hochschmelzenden I
aus schwer schmelzbarem Glas bereitet, da sonst
kleine Explosionen stattfanden. Es ist bei Bestim
in Paraffin unerläfslich, dafs man durch Benutz
Rührers für gleichmäfsige Verteilung der Wärme
und zum Vermeiden der Überhitzung ist es nöti
dicke, mit kreisförmigem Ausschnitt versehene Asbe
über das Erhitzungsrohr fast bis auf die Höhe der T
meterkugel zu schieben.

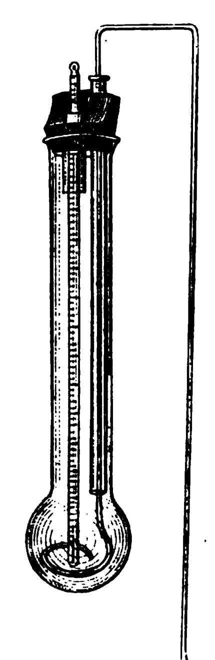


Fig. 96. MICHAELS Apparat.

Für Schmelzpunkte, die zwischen 400—450°
hat er keine dienliche Flüssigkeit ausfinden können
dings giebt es eine Anzahl organischer Verbindung
noch bedeutend höher sieden, aber einige davon, d
sucht wurden, zersetzten sich zu leicht bei hoher Temperatur, um pr
verwertbar zu sein. In seinen Versuchen bei Temperaturen von 400
wurde ein Metallbad benutzt, worin der Schmelzpunktsapparat so w
getaucht war, dafs das Schmelzröhrchen sich wenig unter dem Nive
Metalls befand. Er überzeugte sich, dafs man richtige Schmelzpun
einem solchen Bad erhalten kann, wenn man für gute Verteilung der
sorgt. Es wurde dies erreicht, indem das untere Ende des Rührers a
Windungen bestand, wobei aber zu bemerken ist, dafs eine Temperat
450° nur durch fortwährendes Bewegen des Rührers zu erreichen war.
diesen Umständen ist es jedoch schwierig, den Moment des Schmelzen
zu beobachten. Dieses Hindernis liefs sich aber dadurch vermeiden, d
Sonnenstrahl auf die Thermometerkugel reflektiert wurde. Die S
röhrchen sollen einen Durchmesser von mindestens 1 mm haben, da d
flufs der Kapillarität auf den Schmelzpunkt bei Bestimmungen
geschmolzenen Röhren nach MICHAEL im allgemeinen gröfser ist als d

LANDOLT[1] bei gewöhnlichen Bestimmungen beobachtet hat. Es ist zweckmäßig, beim Gebrauch des Schiebers gleichzeitig ein Röhrchen an dem Thermometer zu befestigen, um den Zeitpunkt zum Eintauchen des Schiebers zu erkennen; hervorzuheben ist aber, daſs der richtige Schmelzpunkt meistens erst durch mehrere Versuche zu ermitteln ist.

Fumarsäure: Im offenen Röhrchen in auf 280° erhitzte Schwefelsäure eingetaucht, fand keine Schmelzung statt, und beim schnellen Erhitzen der Flüssigkeit sublimiert die Fumarsäure zum gröſsten Teil unter 290° weg; bei dieser Temperatur schmilzt der geringe Rückstand; das gleiche Verhalten wurde beobachtet beim Einführen eines Röhrchens in auf 290° erhitzte Schwefelsäure. Im zugeschmolzenen Röhrchen von Zimmertemperatur an erhitzt, findet gegen 260° die Bildung von etlichen schwärzlichen Pünktchen statt, aber bei 286—287° liegt vollkommene Schmelzung vor. Bringt man ein zugeschmolzenes Röhrchen in auf 282° erhitzte Schwefelsäure, so sublimiert wenig von der Substanz, indem der Rest bei 287—288° schmilzt.

Dibrombernsteinsäure: Im offnen Röhrchen ist keine Schmelzung zu bemerken; die Säure fängt bei etwa 250° an sich zu verflüchtigen, und bei 280° ist alles als krystallinisches Sublimat im oberen Teil des Röhrchens. Im zugeschmolzenen Röhrchen von gewöhnlicher Temperatur an erhitzt, sind meistens gegen 250° einige schwarze Pünktchen bemerkbar und bei 255 bis 256° findet scharfe Schmelzung unter reichlicher Bromwasserstoffentwickelung statt. Eingetaucht bei 255° schmolz eine Probe erst bei 260—261°.

Chloranilsäure: Nach A. W. HOFMANN[2] fängt diese Substanz bei 150° zu sublimieren an, zwischen 210—220° geht sie rasch weg; aber schnell erhitzt, schmilzt sie unter Verkohlung. Die Sublimation beginnt schon im Wasserbad; im offenen, sowie im zugeschmolzenen Röhrchen auf gewöhnliche Weise oder auch rasch erhitzt, ist fast die ganze Menge der Substanz wegsublimiert, bevor der Schmelzpunkt erreicht ist, aber am Schieber bei 278° eingetaucht, schmilzt sie im offenen, sowie im zugeschmolzenen Röhrchen bei 283—284°, während also GRÄBE, wie oben mitgeteilt wurde, 290° gefunden hat.

Theobromin: Im offenen Röhrchen sublimiert es unter Zersetzung und es ist kein Schmelzpunkt zu bestimmen; im zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt es bei 329—330°, erstarrt bei 319—320° und schmilzt wieder bei 329—330°.

Oxamid: Im offenen Röhrchen erhitzt, sublimiert es zum gröſsten Teil und der schwarze Rückstand bleibt unschmelzbar; das gleiche Resultat wird durch Einführen bei 410° erhalten; im zugeschmolzenen Röhrchen bei 410° eingeführt, schmilzt es unter Zersetzung bei 417—419°, obwohl auch in diesem Fall ein Teil vor der Schmelzung wegsublimiert.

Indigblau: Ein Schmelzpunkt des künstlichen Produkts ist, im offenen sowie im zugeschmolzenen Röhrchen und allmählich erhitzt, nicht zu bestimmen, da es sich dabei zersetzt. Im zugeschmolzenen Röhrchen bei 385° eingeführt, schmilzt es bei 390—392° zu einer purpurroten Flüssigkeit, indem gleichzeitig Zersetzung stattfindet.

Sehr bemerkenswert ist der Einfluſs, welcher durch das Zuschmelzen des Röhrchens auf das Verhalten von Substanzen, z. B. der Fumarsäure, beim Erhitzen ausgeübt wird, und MICHAEL meint, daſs dieser Unterschied kaum

[1] *Z. P.* 4. 371. — [2] *Ann.* 52, 59.

durch die dadurch veranlafste Druckzunahme erklärt werden kann, und daß besondere Versuche über den Einflufs des Drucks auf die Schmelzpunkte von organischen Verbindungen zum Verständnis dieser Erscheinung notwendig sind. Er hebt hervor, dafs bei manchen organischen Substanzen eine nicht unbeträchtliche Differenz vorkommt, wenn man die Schmelzpunkte nach der üblichen Methode im offenen, oder statt dessen im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt.

Betrachten wir das über Schmelzpunktsbestimmungen Mitgeteilte, so sehen wir, dafs Schmelzpunktsbestimmungen eigentlich nur mittels Kapillarröhrchen ausgeführt werden. dafs der gefundene Punkt aber sehr von der verwendeten Methode abhängt, indem sie ihrerseits wieder Differenzen je nach der Weite des verwendeten Kapillarröhrchens zuläfst. Kurzum da, wo es sich um schwerbestimmbare Schmelzpunkte handelt, wird man diese am besten, sei es im offenen, sei es im geschlossenen Kapillarrohr, nach der im Vorangehenden empfohlenen, von Reissert herrührenden Methode so bestimmen, dafs man das gefüllte Kapillarröhrchen wieder entleert, und nun den Schmelzpunkt des an der Wand hängen gebliebenen Restes bestimmt, indem er so vom Durchmesser der Kapillare unabhängig gemacht wird, worauf man in seiner Mitteilung besonders angiebt, dafs man auf diese Art verfahren ist.

Siedepunktsbestimmung kleiner Flüssigkeitsmengen.

a) Methode von Siwoloboff.

Siwoloboff[1] empfiehlt für den Zweck folgendes Verfahren, welches den Siedepunkt selbst eines Tropfens einer reinen Verbindung zu bestimmen gestattet. Er hat hierbei wohl unabsichtlich eine Idee von Schumann[2] wieder verwendet, der auf diesem Wege, nämlich durch das dauernde Austreten von Luftbläschen aus der Kapillare das Stofsen siedender Flüssigkeiten vermeiden wollte.

Man bringt die zu untersuchende Flüssigkeit in eine Glasröhre, deren Ende vorher ausgezogen und zugeschmolzen wurde. Darauf führt man in dieselbe ein Kapillarröhrchen ein, welches bei A zugeschmolzen ist, wodurch man in die Flüssigkeit ein kleines Bläschen Luft bringt.

Die so zubereitete Glasröhre, welche die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, befestigt man an ein Thermometer und verfährt dann so, wie zur Bestimmung des Schmelzpunkts (siehe dort).

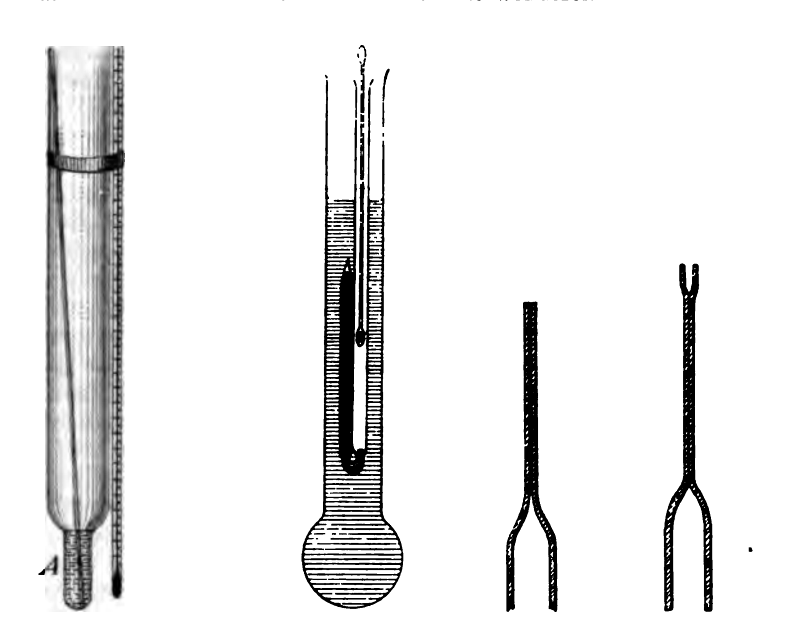
Ehe der Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit erreicht wird entwickeln sich aus dem Kapillarröhrchen einige Luftbläschen, wie dies gewöhnlich beim Anfang des Siedens einer Flüssigkeit der Fall ist, die sich dann sehr rasch vermehren und zuletzt einen Faden kleiner Dampfbläschen bilden. Dies ist der Moment, in welchem das Thermometer genau den

[1] *B.* 19. 795. — [2] *Z. A.* 9. 249.

spunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit anzeigt. Die Bestimmung einige Male wiederholt und das Mittel genommen werden. Die Kapillare ert den Siedeverzug der Flüssigkeit und ist für jeden Versuch zu erneuern. BILTZ,[1] der die Methode SIWOLOBOFFS sehr empfiehlt, fand, als er den spunkt einer kleinen Menge von Tetrabromäthan mit ihrer Hilfe benen wollte, dafs dieses sich bei Atmosphärendrucke zersetzt. Er verband alb das Substanzgläschen mit einer Saugpumpe und einem Manometer. elang es ihm dann leicht, den Siedepunkt der wenigen Tropfen Substanz ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. Er fand 144° bei 41 mm k, während er von anderer Seite für grofse Substanzmengen zu 139° geben war.

b) Methode von SCHLEIERMACHER.

Die Methode von SIWOLOBOFF wird in vielen aber nicht in allen Fällen eichen, da ihre Resultate keine übermäfsig genauen sein können. Sind ch solche nötig, so wird man das nicht schwierig ausführbare, wenn auch s umständliche Verfahren SCHLEIERMACHERS benutzen.



97. SIWOLOBOFFS Apparat. Fig. 98. SCHLEIERMACHERS Apparat nebst Zubehör.

Die Methode SCHLEIERMACHERS[2] ist für bei gewöhnlicher Temperatur feste flüssige Körper brauchbar, und gestattet die Feststellung des Siedepunkts mindestens gleicher Sicherheit wie die für gröfsere Flüssigkeitsmengen hen Bestimmungsweisen.

Im wesentlichen gestaltet sich die Ausführung folgendermafsen. Die

[1] *B.* 30. 1208. — [2] *B.* 24. 944.

Substanz befindet sich im geschlossenen Schenkel eines U-Rohres, der außerdem vollständig mit Quecksilber erfüllt ist. Der offene Schenkel bleibt bis auf seinen untersten, ebenfalls von Quecksilber erfüllten Teil leer und nimmt das Thermometer auf. Erhitzt man das U-Rohr in einem Flüssigkeitsbade, bis sich Dampf aus der Substanz entwickelt, und liest in dem Moment, wo die Quecksilberkuppen in beiden Schenkeln gleich hoch stehen, der Dampf also gerade Atmosphärendruck hat, das Thermometer ab, so erhält man die gesuchte Siedetemperatur.

Um das U-Rohr herzustellen und luftfrei mit der Substanz und Quecksilber zu füllen, zieht man ein ca. 50 cm langes Stück eines gewöhnlichen, 6—8 mm weiten Biegerohrs, das rein und trocken sein mufs, an einem Ende zu einer etwa 1—2 mm weiten Kapillare aus (selbstverständlich so, dafs kein Wasserdampf in das Rohr hineingelangt (Fig. 98).

Die Kapillare wird da, wo sie an das weitere Rohr ansetzt, zu einer haarfeinen, etwa 50 mm langen Kapillare nochmals ausgezogen und das weitere Ende bis auf ein kurzes Stück abgeschnitten (Fig. 98). Das Rohr wird nun zum U gebogen, so dafs der offene Schenkel etwa doppelt so lang ist als der geschlossene, letzerer also ca. 15 cm lang wird. Hierzu läfst man an der bezeichneten Stelle das Rohr vor der Flamme auf ungefähr halbe Weite einsinken und biegt um. Die Schenkel sollen alsdann parallel stehen und sich fast berühren. Nun wird das Rohr gefüllt, indem man die Substanz in den offenen Schenkel eintropft oder eventuell als Pulver einschüttet und durch die Biegung in den geschlossenen Schenkel überführt. Hierauf läfst man in den offenen Schenkel Quecksilber einfliefsen (am bequemsten aus einer Hahnbürette oder Papiertrichter), bis dasselbe in beiden Schenkeln etwa 2 cm unter dem geschlossenen Ende steht. Ist die Substanz flüssig, so hat sie sich von selbst im geschlossenen Schenkel über dem Quecksilber gesammelt. Ist sie fest und teilweise an der Wand des geschlossenen Schenkels hängen geblieben, so bringt man sie leicht durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Schmelzen nach oben. Etwa im offenen Schenkel zurückgebliebene Teile der Substanz schaden keineswegs. Nunmehr bringt man die Substanz im geschlossenen Schenkel zum schwachen Sieden und erreicht dadurch, dafs Luft, die in ihr oder an der Rohrwand absorbiert ist, durch die feine Kapillare entweicht. Dann läfst man vorsichtig soviel Quecksilber zufliefsen, dafs das obere Ende des geschlossenen Schenkels bis in die weitere Kapillare hinein mit der flüssigen oder flüssig erhaltenen Substanz erfüllt ist, und schmilzt die feine Kapillare mit einer kleinen Stichflamme in der Mitte ab. Bei richtiger Ausführung bleibt in der kapillaren Spitze nur eine minimale Luftblase (oder Blase eines gasförmigen Zersetzungsprodukts) zurück, die auf die Genauigkeit der Bestimmung ohne allen Einflufs ist und durch Verhinderung eines Siedeverzugs im Gegenteil vorteilhaft wirkt. Endlich entleert man den offenen Schenkel bis zum Beginn der Biegung von Quecksilber, indem man das U-Rohr, den geschlossenen Schenkel nach abwärts, bis zur Horizontalen neigt. Die Verengerung an der Biegung verhindert dabei das Austreten des Flüssigkeitstropfens und den Eintritt einer Luftblase in den geschlossenen Schenkel (s. Fig. 98).

Nachdem so das Rohr zum Versuch fertiggestellt ist, bringt man es in das Heizbad. Für Substanzen, die unterhalb 100° sieden, dient Wasser, für höher siedende Paraffin oder Schwefelsäure als Heizflüssigkeit. Als Gefäß

kann man ein nicht zu enges Heizrohr des V. MEYERschen Dampfdichteapparats verwenden. Das U-Rohr wird darin mit seinen Schenkeln symmetrisch zur Axe und annähernd vertikal befestigt, etwa an einem darum geschlungenen Draht aufgehängt, so dafs es sich mit seinem unteren Ende ca. 10 cm vom Boden des Gefäfses und mit seiner kapillaren Spitze ca. 5 cm unterhalb des Flüssigkeitsspiegels befindet. Das offene Ende ragt aus der Heizflüssigkeit heraus. In dieses wird das Thermometer eingehängt, so dafs sein Reservoir in der halben Höhe des vom Dampf erfüllten, geschlossenen Rohrendes steht. Durch die Einführung des Thermometers in das offene Rohr erhält man die Temperatur des Dampfes sicherer, als wenn man dasselbe in die Heizflüssigkeit eintauchen würde, weil so der Dampf und die Luft, deren Temperatur das Thermometer anzeigt, nahe unter gleichen Heizverhältnissen stehen. Die ganze Anordnung zeigt Fig. 98.

Sobald sich eine Dampfblase gebildet hat, reguliert man die Heizung so, dafs das Quecksiber im geschlossenen Schenkel möglichst langsam sinkt; in dem Augenblick, wo die Quecksilberkuppen in beiden Schenkeln die gleiche Höhe haben, giebt das Thermometer die Siedetemperatur für den herrschenden Barometerstand an. Den „normalen Siedepunkt" unter 760 mm Druck kann man ebenso leicht bestimmen, auch wenn der augenblickliche Barometerstand nicht der normale ist. Ist derselbe z. B. 750 mm, so wartet man, bis das Quecksilber im offenen Schenkel 10 mm höher steht, als im geschlossenen, dann ist der Druck des Dampfes gerade 760 mm und seine Temperatur der normale Siedepunkt. Es genügt dabei, die Höhendifferenz nach dem Augenmafs oder nach rohen Marken (Tintenstriche, Papierstreifen), welche man am Heizgefäfs anbringt, abzuschätzen, da z. B. für Wasser eine Differenz von 3 mm einer Temperaturdifferenz von nur 0.1° (14 mm = 0.5°) entspricht.[1] Genauer erhält man die Siedetemperatur, wenn man durch abwechselndes, geringes Steigern oder Erniedrigen der Temperatur der Heizflüssigkeit die Quecksilberkuppen bald in der einen und bald in der anderen Richtung bewegt und jedesmal das Thermometer abliest, sobald die richtige Einstellung erreicht ist. Man erhält dann eine Reihe wenig schwankender Zahlen, als deren Mittelwert sich die gesuchte Siedetemperatur ergiebt.

Wie die Dampfspannungsmethode der Destillationsmethode in Bezug auf die Leichtigkeit, mit der der normale Siedepunkt bestimmt werden kann, überlegen ist, so bietet sie noch einen weiteren Vorteil hinsichtlich einer Fehlerquelle, welche wohl nicht immer berücksichtigt wird.

Wenn der Quecksilberfaden eines Thermometers zum Teil aus dem Raume, dessen (höhere) Temperatur bestimmt werden soll, herausragt, zeigt dasselbe bekanntlich zu niedrig. Der Betrag der anzubringenden Korrektion ist nicht immer mit Sicherheit anzugeben. Bei der Siedepunktsbestimmung durch Destillation liegt in der Regel (bei höheren Temperaturen) ein grofser Teil des Fadens aufserhalb des Destillationsgefäfses, während bei der beschriebenen Methode der Faden durchweg nahe dieselbe Temperatur wie die zu bestimmende besitzt infolge der hinreichenden Höhe des Heizgefäfses. Dafs die erwähnte Korrektion unter Umständen nicht unerheblich ist, darf vielleicht durch ein Beispiel gezeigt werden. Das Anilin, welches in der weiter unten

[1] Auf den höchstens einige Millimeter hohen Flüssigkeitstropfen braucht bei der Beurteilung der Druckdifferenz keine Rücksicht genommen zu werden.

angeführten Beobachtung benutzt ist, ging im Destillationskolben bei 179,5° über. Dasselbe Thermometer ergab aus der Dampfspannung den Siedepunkt zu 181,7°. Die Differenz von 2,2° kommt allein auf Rechnung der gedachten Korrektion, die sich aus der Formel $0,000156 . a . (t - t_0)$ berechnen läfst, wenn a die Länge des herausragenden Fadens in Graden, t die Siedetemperatur und t_0 die Temperatur des herausragenden Fadens bedeuten. 0,000156 ist die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in Glas.

Beiden Methoden gemein ist die Bedingung der Reinheit und Unveränderlichkeit der Substanz und der Richtigkeit des Thermometers. Die Dampfspannungsmethode ist natürlich beschränkt auf Substanzen, die auch bei ihrer Siedetemperatur durch Quecksilber nicht zersetzt werden. Sie ist ferner beschränkt auf Temperaturen, bei welchen sich die eigene Spannung des Quecksilberdampfes noch nicht bemerklich macht. Für sehr hohe Temperaturen könnte man das Quecksilber durch leichtflüssige Legierungen, die freilich schwieriger zu behandeln sind, ersetzen. Übrigens wurde bis zu Temperaturen von 250°[1] und selbst 300° ein Einflufs der Dampfspannung des Quecksilbers nicht beobachtet, und es scheint also der über dem Quecksilber liegende Flüssigkeitstropfen dasselbe längere Zeit am Verdampfen zu hindern.

Das geringste Quantum Substanz, welches zur Bestimmung erforderlich ist, ergiebt sich aus der Bedingung, dafs der Dampf gesättigt sein mufs, dafs also, sobald er den gegebenen Raum einnimmt, noch eine Spur der Substanz in flüssiger Form vorhanden ist. Ist v das Volumen des Dampfraums in Kubikcentimetern, d die Dampfdichte der Substanz, l das spezifische Gewicht der Luft bei der Siedetemperatur (rund 0,0012), so ist die erforderliche Menge mindestens $v . d . l$. Bei den oben angeführten Dimensionen des Rohr ist der Dampfraum mindestens 2 ccm. Für Wasser wären also beispielsweise 2 mg erforderlich. Da ein Überschufs nicht schadet, so empfiehlt es sich stets etwas mehr als die eben erforderliche Menge zu nehmen, es komme dann zufällige Verunreinigungen weniger in Betracht.

Bei der folgenden Zusammenstellung einiger Beobachtungen an Substanzen die leicht rein zu erhalten waren, sei zuvor erwähnt, dafs das Quecksilber nur durch Papiertrichter filtriert, sonst weder besonders gereinigt noch getrocknet war.

Die Glasröhren waren nur durch trockenes Auswischen mit Baumwolle gereinigt. Die Temperaturen bis 110° sind mit einem korrigierten Thermometer bestimmt, die höheren mit einem unkorrigierten. Lerztere machen also keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, doch sind die Siedepunkte aus der Destillation und aus der Dampfspannung unter sich genau vergleichbar, da beide mit demselben Thermometer bestimmt sind. Die am Destillationspunkt angebrachte Korrektion wegen des herausragenden Fadens ist stets in Klammern beigesetzt. Von den Einzelbeobachtungen der Siedepunkte aus der Dampfspannung entsprechen die in der oberen Reihe angeführten steigender Temperatur, die der unteren Reihe sinkender Temperatur des Heizbades. Als Heizflüssigkeit wurden Wasser und Paraffin benutzt, nur f

[1] Der Siedepunkt einer kleinen Quantität Diphenyl wurde aus der Spannung 251° bestimmt, also in genügender Übereinstimmung mit dem zwischen 250 und 2[illegible] liegenden Angaben verschiedener Beobachter.

as Wasser selbst Kochsalzlösung, da im Paraffinbade wegen der hohen Verampfungswärme des Wassers im Vergleich zur spezifischen Wärme des 'araffins die Ablesungen stärker schwankten.

Die Vergleichung der nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen dürfte ie Zuverlässigkeit der Dampfspannungsmethode zur Genüge darthun.

I. Schwefelkohlenstoff, durch mehrmalige Destillation über Wachs nd Quecksilber gereinigt. Destillationspunkt: **46,8⁰**.

Nach der Dampfspannung:

46,7⁰ 47,1⁰ 46,4⁰ 47,1⁰ 46,8⁰ 46,9⁰ } Mittel: **46,8⁰**.

II. Wasser.

Dampfspannung: 99,8⁰ 100,2⁰ 100,1⁰ 100,0⁰ } Mittel: **100,0⁰**.

III. Toluol, „chemisch rein". Destillationspunkt angegeben zu **110,0⁰**.

Dampfspannung: 110,3⁰ 109,9⁰ 110,6⁰ 110,4⁰ 110,2⁰ } Mittel: **110,3⁰**.

IV. Amylalkohol, zweimal destilliert.

Destillationspunkt: **130,1⁰** (+ 0,7⁰).

Dampfspannung: 130,3⁰ 130,2⁰ 130,2⁰ — 129,9⁰ 130,3⁰ 130,0⁰ } Mittel: **130,2⁰**.

V. Anilin: zweimal destilliert.

Destillationspunkt: **181,7⁰** (+ 2,2⁰).

Dampfspannung: 181,7⁰ 181,5⁰ 181,8⁰ 181,9⁰ 181,6⁰ 181.6⁰ } Mittel: **181,7⁰**.

VI. Naphtalin, zweimal destilliert.

Destillationspunkt: **214,6⁰** (+ 3,6⁰).

Dampfspannung: 215,0⁰ 215,5⁰ 214,7⁰ 214,9⁰ 214,6⁰ 214,9⁰ } Mittel: **214,9⁰**.

Auch von anderen, so von MAIN[1] und von HASSELT[2] sind Apparate für diesen Zweck angegeben worden.

[1] *Ch. N.* 35. 59. — [2] *Z. A.* 18. 251.

Sublimation.

Sublimation zwischen Uhrgläsern.
„ *im Porzellantiegel.*
„ *im Kolben.*
„ *in Röhren.*
„ *unter Durchleiten eines Gasstroms.*
„ *in Apparaten mit Wasserkühlung.*
„ *im Vakuum.*

„Die Sublimation organischer Verbindungen ist eine Operation, Reinigung derselben nicht selten in Anwendung gezogen werden mu solchen Fällen hat man gewöhnlich gerade keinen Überfluſs an Materi der Verlustquellen sind schon bei der Reinigung organischer Körper Umkrystallisieren, Entfärben u. s. w. so viele, daſs es für die Mög eines genaueren Studiums solcher Körper von gröſster Wichtigkeit er diese Verluste auf ein Minimum zu reduzieren. Die zur Sublimatio wandten Apparate entsprechen aber gewöhnlich diesem Postulate d nicht, und die vielen Übelstände derselben sind den Chemikern bekannt So äuſserte sich GORUP-BESANEZ[1] im Jahre 1855 bereits über Sublim im Laboratorium, und während die Technik die Frage längst gelöst ha es in diesen immer noch an allgemein brauchbaren, fehlt es ganz si bequemen, ein verlustloses Arbeiten gestattenden Sublimationsvorrich Von allen Methoden scheinen mir die für den luftverdünnten Ra rechneten die besten zu sein. Ihren vollen Wert haben diese aber letzter Zeit durch die Sublimation beim Vakuum des Kathodenlichts e denn in diesem sind Alkaloide wie Chinin und Morphium unze sublimierbar, was beim weiteren Studium dieser komplizierten Naturp und ihnen nahestehender Abbauprodukte von gröſstem Interesse werde

Einfachste Formen der Sublimation.

Die einfachste Vorrichtung bilden zwei mit dem Rande aufei gelegte Uhrgläser. Von KOLBE rührt der Vorschlag her, diese Subl zwischen Uhrgläsern speziell in folgender Art auszuführen: Diese werd einander abgeschliffen, ein passend geschnittenes Stück Filtrierpap zwischengelegt und dann durch die von ihm angegebene, aus zwei M streifen bestehende Klammer zusammengehalten. Weiter empfiehlt (BESANEZ, sie auf einem Luftbade (Fig. 99) zu erhitzen, dessen Tem ein Thermometer anzeigt. Die Dämpfe der sublimierenden Substanz durch die Papierscheidewand gewissermaſsen filtriert und verdichten der Innenwand des oberen möglichst stark gewölbten Uhrglases gew in prachtvollen Krystallen. Um das Zuheiſswerden des oberen Uhrgl verhindern, bedeckt man dasselbe zweckmäſsig mit einem gestrickten Kühlnetz und läſst auf selbiges mit der nötigen Vorsicht tropfenweise flieſsen.

[1] *Ann.* 93. 265.

Die Papierscheidewand verhindert auch ein Zurückfallen des Sublimats n den unteren, den Sublimationsrückstand enthaltenden Raum.

Nach SCHÜTZENBERGER sublimiert man so, laſs man die trockene Substanz (höchstens 1 g) ı einen breiten, 5—6 cm hohen Porzellantiegel ringt, welchen man mit einem runden Stück 'iltrierpapier und dann mit seinem Deckel beeckt. Der Tiegel wird auf dem Sandbade eritzt. Auch FISCHER[1] bediente sich mit Erfolg ieses Verfahrens.

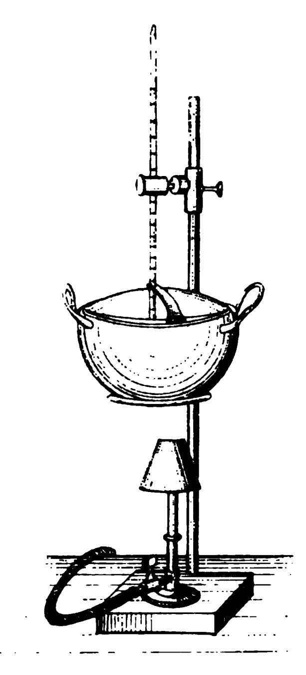


Fig. 99. Sublimation mit Verwendung eines Luftbades.

Auch breitet man wohl, wenn man nicht nders zum Ziele kommen kann, die Substanz uf dem Boden eines ERLENMEYERschen Kölbiens gleichmäſsig aus, verschlieſst es lose und ucht es etwa 1 cm tief in ein mit Thermometer ersehenes Schwefelsäurebad. Bemerkt man ine Zunahme des Sublimats mehr, so nimmt an das Kölbchen wieder aus dem Bade und prengt, wenn nötig, z. B. wenn es sich um ein ır Analyse bestimmtes Präparat handelt, zur rennung des Sublimats vom Rückstand den oden ab.

TOLLENS[2] sublimierte je 1 g Trimethylenyd so, daſs er es in eine Einschluſsröhre gab id die Röhre mittels Asbest so in die eiserne öhre eines Erhitzungsapparats packte, daſs der ihalt (das Trimethylenoxyd) sich innerhalb, das ere Stück dagegen sich auſserhalb befand, wouf er auf 180—185° erhitzte.

Als Beispiel für die Sublimierbarkeit einzelner Salze mit organischer ase sei erwähnt, daſs nach DECKER[3] sich das salzsaure Salz des *n*-Methyl-Pyridons bereits auf dem Wasserbade sublimieren läſst.

Sublimation unter Durchleiten eines Gasstroms.

Gröſsere Mengen sublimiert man aus einer Retorte. Schon LIEBIG[4] schlug or, um das Sublimat der Gefahr einer weiteren Zersetzung durch zu hohe emperatur zu entziehen, sowie zur Erleichterung der Sublimation überhaupt, nen indifferenten Gasstrom durch dieselbe zu leiten, und verbessert dies die usbeute in der That sehr bedeutend. So erhielt er, unter Anwendung eines ohlensäurestroms, über 80% der theoretisch möglichen Menge an Pyrollussäure aus der Gallussäure, indem er ein Gemenge von 1 T. Gallusiure mit 2 T. gröblich gepulvertem Bimsstein in die Retorte gab. Bis dahin ar sie in weit schlechterer Ausbeute nach dem viel früher von BRACONNOT[5] ngegebenen Verfahren durch trockene Destillation aus der Gallussäure daregestellt worden.

[1] *B.* 22. 357. — [2] *B.* 15. 1830. — [3] *J. pr. Ch.* 155. 29. — [4] *Ann.* 101. 49. [5] *Ann.* 1. 26.

BAEYER[1] empfiehlt für schwer zu verflüchtigende Körper folgenc thode: Der Boden eines kleinen weiten Becherglases wird mit der Su bedeckt. Dann wird ein mit niedrigen Füfsen versehener Glasdreifu gesetzt, auf dem eine die Wände berührende Papierscheibe ruht. Am Rande des Glases befindet sich eine gleiche, mit einem Trichter be Scheibe. Durch den Trichterhals wird eine Glasröhre durch die Filtersc hindurch bis fast zum Boden des Gefäfses geführt. Auf dem Sandbad hierauf das Becherglas stark und rasch erhitzt, und während des Er ein starker Kohlensäurestrom durch die Röhre geleitet. Nach bee Operation findet man das Sublimat zwischen der ersten und zweiten] scheibe und im Innern der Trichterwandung.

Apparate mit Wasserkühlung.

Sublimationsapparate mit Wasserkühlung sind von BRÜHL, LANDO HERTKORN beschrieben worden.

BRÜHLS[2] Apparat, der namentlich für leicht schmelzbare Sublim eignet ist, besteht aus einem Dreifufs, auf welchem eine flache Dos Diese hat in der Mitte einen zur Auf eines Metalltiegels bestimmten Ausschni der Gestalt eines abgestumpften Kegels, Basis nach unten gerichtet ist, und a Peripherie zwei gegenüberliegende ang Schlauchspitzen, vermittelst welcher Wasser durch das Kästchen geleitet Dieses Kühlgefäfs bedeckt eine mit abges nem Rande versehene Glasschale. Der hat zweckmäfsig eine längliche Form u aus gut leitendem Metall: Kupfer, Platin die Berührung des Sublimats mit Met vermeiden, wird die Dose mit einer Mitte passend gelochten Glasplatte bedec Originale nicht angegeben). Wählt m Glasschale ziemlich hoch, so kondensie nur wenig an derselben, und fast das Sublimat setzt sich auf den gekühlten Der Apparat ist auch für fraktionierte Sublimationen brauchbar.

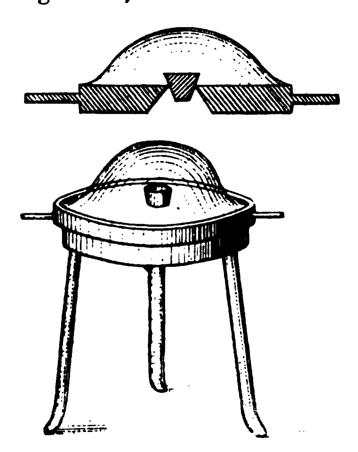


Fig. 100. BRÜHLS Sublimationsapparat.

LANDOLTS[3] Sublimationsvorrichtung besteht aus einer ca. 150 mm und 18 mm weiten, unten geschlossenen Röhre aus dünnem Platinblech, oben einen von zwei Glasröhren durchsetzten Stopfen trägt. Durch die l tief hineinragende wird kaltes Wasser ein- und durch die andere aus gelassen. Beim Eintauchen des Apparats in einen weithalsigen Kolb welchem die zu sublimierende Substanz erhitzt wird, setzt sich diese a Platinrohr an und kann nach dem Herausziehen mit Leichtigkeit v Oberfläche abgelöst werden.

[1] *Ann.* 202. 164. — [2] *B.* 22. 248. — [3] *B.* 18. 57.

Bei der Sublimation schwer flüchtiger Körper, welche in einem Platin- oder Porzellantiegel erhitzt werden, ist es nötig, den herausragenden Teil der Röhre durch einen Schirm von Blech oder Asbestpappe vor den aufsteigenden Flammengasen zu schützen, da sich sonst beträchtliche Mengen Wasser an ihm kondensieren.

Ein Ersatz der Platinröhre durch ein gläsernes Reagenzrohr hat sich nicht bewährt.

HERTKORNS[1] Apparat, der in gewisser Beziehung dem LANDOLTschen ähnelt, ist für gröfsere Mengen als dieser bestimmt, und vermeidet das kostspielige Platin. Er ist nach ihm auch sehr verwendbar zum Sublimieren gröfserer Jodmengen, wie man sie beim Aufarbeiten von Jodrückständen erhält.

In die Rinne *m m*, der flachen Schale *A* aus emailliertem Eisenblech ist ein Trichter *B* aus demselben Material aufgesetzt mit weiter Öffnung am cylinderförmigen Teile, welcher das Kühlgefäfs *C* trägt. Das letztere ist mittels eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfens an dem konischen Teile des Trichters befestigt, und führen in dasselbe eine Wasserzu- (*a*) und Abflufsröhre (*b*). In die zweite Bohrung des paraffinierten Stopfens ist die verschliefsbare Abzugsröhre *c* eingeschoben.

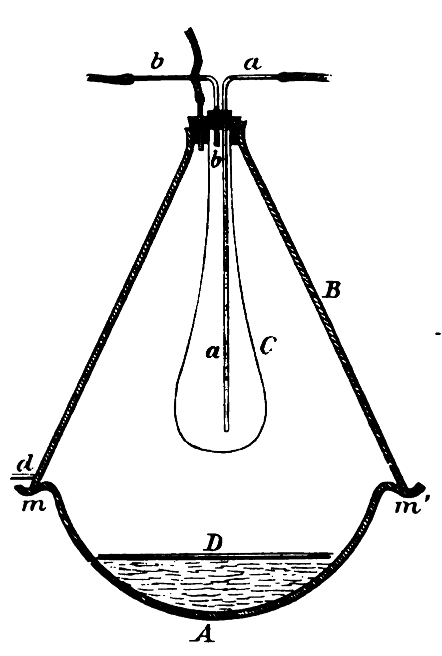


Fig. 101. HERTKORNS Sublimationsapparat.

Behufs Dichtung von Trichter und Schale giefst man in die Rinne Quecksilber, geschmolzenes Paraffin oder Gips, je nach der Art des zu sublimierenden Stoffs. Diese Rinne nimmt zugleich die flüssigen Anteile des letzteren auf, und tropfen dieselben durch die Röhre *d* ab. Es kann hierdurch mit der Sublimation eine partielle Destillation verbunden werden, was bei wasserhaltigen Substanzen oder bei Substanzgemischen von Vorteil sein kann.

Damit das Sublimat bei einer Erschütterung des Trichters nicht wieder in die Schale zurückfallen kann, ist die zu sublimierende Substanz mit der am Rande ausgezackten Porzellanplatte *D* bedeckt.

Sublimation im luftverdünnten Raume.

Die Sublimation im luftverdünnten Raume ist wohl zuerst von SOMMARUGA[2] versucht worden. Nach vergeblichem Bemühen Indigo auf eine der damals üblichen bekannten Arten ohne jede Zersetzung auf diesem Wege zu

---

[1] *Ch.-Z.* 1892. 795. — [2] *A.* 195. 305.

reinigen, brachte er ihn in Ballons von 70—80 ccm Inhalt und evakuiert diese bis auf 30—40 mm Druck. Nunmehr konnte er, bei direkter Erwärmung des Ballons mit der Gasflamme im Verlauf einer Stunde jede gewünschte Quantität seines Sublimats sammeln.

VOLHARD[1] brachte rohe Brenzschleimsäure zwischen Asbestpfropfen in ein Glasrohr, welches in einem Luftbade erhitzt wurde. Das eine Ende des Rohrs stand mit einer Vorlage und der Wasserluftpumpe in Verbindung, während das andere ein mit Quetschhahn versehenes Röhrchen trug, durch welches trockene Luft eintrat. Unter 50—60 mm Druck sublimierte die Säure leicht bei 130—140° in langen weifsen Nadeln.

Ebenso gelang es BOURGEOIS[2], Harnstoff aus einem auf 120—130° erhitzten Quecksilberbade (welches letztere seiner Giftigkeit halber wenig empfehlenswert erscheint) in der Luftleere mit Leichtigkeit zu sublimieren. Schwefelharnstoff geht aber bei dieser Behandlung in Ammoniumsulfocyanat über.

Sublimation beim Vakuum des Kathodenlichts.

KRAFFT[3] benutzt für dieses von ihm ausgebildete Verfahren den gleichen Apparat, den wir für seine Destillation bei diesem Vakuum bereits kennen. Während aber bei Destillationen die Thermometerkugel stets frei bleibt, bedeckt sie sich hier leicht mit dem Sublimat, was das Erkennen der Sublimationstemperatur schwieriger macht, doch gelingt auch dieses bei einiger Übung. Im allgemeinen verzichtet man ja überhaupt auf die Bestimmung dieser Temperatur, so dafs das überhaupt nicht sehr in Frage kommt. Aber man thut gut daran, zwischen dem Siedeapparat nebst Vorlage und der Quecksilberluftpumpe ein Absorptionsgefäfs einzuschalten. Ist nämlich eine Substanz nicht ganz rein und trocken, so ist es sonst immer schwierig und oft unmöglich, das grofse Vakuum des Kathodenlichts zu erreichen.

Anthracen, dessen Siedepunkt bei 760 mm Druck 351° ist, sublimiert bei 103—104°. Alizarin sublimiert bei 153°. Chrysen, vom Sdp. 448° bei 760 mm, bei 169°.

Camphersäure verflüchtigt sich ohne jede Wasserabspaltung bei 163 bis 164° und zeigt nach wie vor den richtigen Schmelzpunkt.

Coffeïn sublimierte rasch und scharf bei 116° (Temperatur des Bades mit WOODscher Legierung 170—200°) das minder flüchtige Theobromin verdampfte dagegen erst bei 156° rapide. Antipyrin lässt sich im Vakuum des Kathodenlichts bequem destillieren, denn es siedet hier bei 141—142°. Das gewiss kompliziert zusammengesetzte Codeïn kocht bei 179°.

Namentlich langsame Sublimation, die oft schon bei tiefer Temperatur beginnt, wird in Fällen, wo normale rapide Verdampfung wegen Zersetzlichkeit der reinen oder unreinen Substanz nicht mehr eintreten kann, häufig von Wert sein. So sublimiert käufliches Chinin äufserst leicht schon bei einer Badtemperatur von 170—180°. Erhitzt man die WOODsche Legierung aber rasch höher, dann schmilzt das Chinin und kommt bei ca. 210° in Sieden, worauf alsbald Zersetzungserscheinungen und Verschlechterung des Drucks eintreten. Morphium sublimierte flott zwischen 191—193° (Te

---

[1] *A.* 261. 380. — [2] *B. Par.* 3. 7. 46. — [3] *B.* 29. 2240.

ratur des Bades 275—280°), jedoch war die feste, harte Sublimationskruste was gelblich gefärbt.

Indigo sublimiert nur, wenn er ganz rein war, beim Vakuum des Kathodenlichts zwischen 156—158°.

Vielleicht übernehmen die Laboratorien, welche feinere Präparate für den Verkauf herstellen, auch Versuche über die Sublimierbarkeit von ihnen zugeschickten Substanzen beim Vakuum des Kathodenlichts. Denn für einen einzelnen Fall, dessen Erfolg nicht vorauszusehen, in welchem dieses aber die beste Reinigungsmethode wäre, sich die für diese Art der Sublimation nötigen Einrichtungen anschaffen und auf sie einüben zu sollen, würde bei der Möglichkeit der Nichtbrauchbarkeit der Methode für den beabsichtigten Zweck doch einen großen Verlust an Zeit und Mühe bedeuten. Dagegen kann sie im Fall ihrer Brauchbarkeit vielleicht monatelange Arbeit ersparen oder die Fortführung bisher gescheiterter Arbeiten ermöglichen.

Im vorangehenden Abschnitt genannte Substanzen:

Alizarin S. 200.
Anthracen S. 200.
Antipyrin S. 200.
Brenzschleimsäure S. 200.
Camphersäure S. 200.
Chinin S. 200.
Chrysen S. 200.
Codein S. 200.
Coffein S. 200.
Harnstoff S. 200.
Indigo S. 199.
Jod S. 199.
Methylpyridonchlorhydrat S. 197.
Morphium S. 200.
Pyrogallussäure S. 197.
Schwefelharnstoff S. 200.
Theobromin S. 200.
Trimethylenoxyd S. 197.

Verhinderung des Siedeverzugs und Überschäumens von Flüssigkeiten.

Viele Flüssigkeiten haben die Eigenschaft, in Glas- oder Porzellangefäßen während des Siedens theils andauernd, theils von Zeit zu Zeit zu „stoßen“, plötzlich stark aufzuspritzen. Ursache ist ein Siedeverzug, indem statt gleichmäßiger Dampfbildung bei gleichbleibender Wärmezufuhr, infolge der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit des Materials, nur von Zeit zu Zeit eine mit Stoßen und Detonationen verbundene Ablösung größerer Dampfblasen erfolgt.

Eine schwache Gasentwickelung in ihnen pflegt, wie wir das von der Destillation im luftverdünnten Raume her bereits wissen, dieses zu beseitigen. Müller[1] empfiehlt deshalb, in die zu destillierende Flüssigkeit etwas Natriumamalgam oder auch Natriumzinn zu bringen. Methylalkohol z. B., der zu den wegen ihres starken Stoßens am schwierigsten zu destillierenden Flüssigkeiten gehört, geht ohne jede Unbequemlichkeit über, wenn man zu 400 ccm von ihm 0,6 g Natriumzinn setzt.

[1] *Z. A.* 9. 248.

In genügend starke alkalische Flüssigkeiten giebt Verfasser Zinkstaub. Sie sieden dann tadellos, indem wohl auch hier die spurenweise Wasserstoffentwickelung den günstigen Einfluſs ausübt.

Doch wird man im groſsen Ganzen selten in der Lage sein, chemisch wirkende Stoffe anwenden zu können. Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANNS Siedemethode erfuhren wir bereits von einem besonders für diesen Zweck präparierten Kolben, sowie vom Zusatz von Granaten und Platintetraëdern. Und es sei hier darauf hingewiesen, daſs RAOULT, der Entdecker der Gefriermethode, der sich schon vor BECKMANN damit beschäftigte, auch die Siedemethode praktisch brauchbar zu machen, nur deshalb nicht zum Ziele kam, weil er den Siedeverzug während des Prozesses nicht ganz auszuschlieſsen wuſste, und daher keine zuverlässigen Thermometerablesungen erzielen konnte. Man sieht, von welcher Bedeutung solche scheinbar ganz nebensächlichen Erscheinungen sein können, während wir die Beseitigung der von ihnen veranlaſsten Störungen, nachdem ein Autor sie bekannt gemacht hat, für etwas ganz Einfaches, kaum besonders Erwähnenswertes zu halten geneigt sind.

FARADAY[1] empfiehlt schon in die Siedeflüssigkeit zur Siedeverzugsverhinderung Platin-, Silber- oder Kupferdraht zu geben. Nach KELBE[2] ist ein Stückchen mit Platindraht beschwerter Bimsstein ein fast unfehlbares Mittel dagegen. Von ganz vorzüglicher Wirkung habe ich stets Stückchen unglasierten, gebrannten Thons, wie sie beim Zerschlagen der unglasierten Porzellanteller abfallen, gefunden. Man nehme nur wenige ganz kleine Stückchen. Sie wirken in Lösungen aller Art. Andere empfehlen Talk, Asbest[3], Glasperlen, Kapillarröhrchen. Auch bewähren sich lange Holzstäbchen, die bis in den Hals des Kolbens ragen, so daſs sie in ihm stehen, indem sie das Stoſsen und Schäumen gleichzeitig verhindern, weil sie das Bilden groſser Blasen am Boden und an der Oberfläche unmöglich machen.

Das heftige Stoſsen beim Kochen von Flüssigkeiten selbst mit hohem Gehalt an Ätznatron, die doch stets besonders stark zum Schäumen neigen, am Rückfluſskühler soll sich auch durch Einbetten des Kolbens in Eisenfeile[4] vermeiden lassen. Hier müſste dann deren bessere Leitungsfähigkeit für Wärme die gleichmäſsige Verteilung dieser auf die zu erhitzende Kolbenfläche in genügender Weise bewirken.

Am vollkommensten hat also jedenfalls BECKMANN[5] dadurch den ungünstigen Einfluſs des schlechtleitenden Kolbenmaterials beseitigt, daſs er in die Kolbenwand die Wärme besser zuleitende Stellen anbringt, von denen aus durch Bildung kleinerer Dampfblasen das Sieden eingeleitet und unterhalten wird. Wir kennen sie von Seite 166 her.

Wenn man in Kolben oder Retorten an einer oder mehreren Stellen Warzen von besser leitendem sogenanntem Schmelzglas einschmilzt, ist das schon von vorzüglicher Wirkung[6]. Der Zweck wird aber noch vollkommener

[1] *Chemische Manipulationen.* Deutsche Ausgabe. Weimar 1828, 248.
[2] *B.* 13. 1401. — [3] *A. Pth.* 7. 57. — [4] *A.* 270. 32. — [5] *D. R-P.* 53217.
[6] *B.* 27. 964.

eicht, wenn man z. B. durch die Heizfläche mit Hilfe von Schmelzglas tsprechend dicke Stücke Metalldraht, z. B. von Platin, platiniertem Eisen, durchführt. In so hergerichteten Gefäßen kann Schwefelsäure ohne Gefahr stilliert, sowie die Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung ohne les Stoßen ausgeführt werden. Auch Destillationen im Vakuum bieten cht die sonstigen Unannehmlichkeiten und Gefahren.

Scheiden Lösungen während des Siedens feste Substanzen aus, welche rch ihr Ablagern am Boden das Stoßen veranlassen, so wird, wenn man cht im Besitze derartiger Kolben ist, ein kräftiger, die Ablagerung verndernder Gasstrom, der während des Kochens durchgeleitet wird, gute ienste thun.

In ganz anderer Weise, nämlich durch Einwirkung auf die Oberiche, verhindert Kunz[1] das Stoßen und Überschäumen wässeriger Flüssigiten bei Destillationen und zwar mit Hilfe von ein wenig Paraffin, welches zur Verwendung kommt, daß ein der Flüssigkeit aufschwimmender, perierischer und der Kolbenwandung anliegender Paraffingürtel von 1—2 cm eite entsteht, in dessen Centrum dann die Flüssigkeit ruhig und ohne jedes häumen siedet.

Zufolge eines Patentes[2] soll das Übersteigen schäumender Zuckersäfte m Einkochen statt durch einfachen Fettzusatz noch besser durch ein Gerch von Pflanzenfetten mit Schwefelsäure, wie es beim Durchrühren dieser bstanzen erhalten wird, vermieden werden.

Weit weniger bekannt, als es verdient, ist auch, daß der Schaum auf lten Flüssigkeiten, sei es, daß er von einer Kohlensäureentwickelung, sei daß er vom Schütteln stark alkalischer Flüssigkeit herrührt, beim Hinaufßen von ein wenig Äther sofort zusammenfällt.

rocknen fester Körper sowie Vakuumkonzentration nd Entwässern von Flüssigkeiten nebst Trocknung von Gasen und Trennung von Gasgemischen.

rocknen fester Körper bei höherer konstanter Temperatur.
Exsiccatoren.
Vakuumexsiccatoren.
Eindampfen im Vakuum.
Verhalten der zu trocknenden Substanzen.
Die Entwässerungsmittel.
Entfernen des Wasserdampfes sowie einzelner Gase aus Gasgemischen.

Feste Körper trocknet man durch Erwärmen auf höhere Temperatur. Wenn angänglich, bringt man sie, speziell für Analysenzwecke, in eine Röhre,

[1] *Ar.* 1887. 632. — [2] D. R.-P. 300.

vor welcher man ein Chlorcalciumrohr anbringt, und erhitzt sie unter leiten getrockneter Luft in einem Luftbade, bis Gewichtskonstanz erreicht.

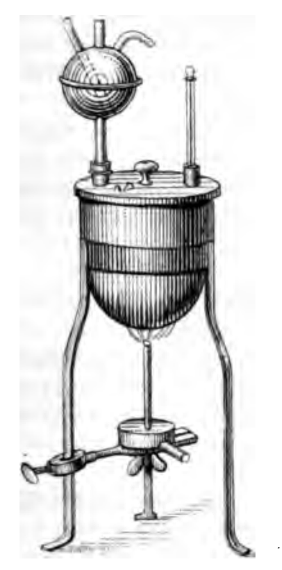


Fig. 102. MEYERS Trockenapparat.

Um die für gewöhnlich nur aus einem wandigen Eisen- oder Kupferkasten bestehenden Luftbäder auf einer ungefähr konstanten Temperatur zu erhalten, bedarf es eines Gasdruckregulators, und es erfordert ziemliche Zeit, und infolgedessen öftere Beaufsichtigung des Apparats, bis man überhaupt die gewünschte Temperatur erreicht hat. Handelt es sich um Trocknung geringer Mengen, so wird man deshalb den VICTOR MEYERschen Trockenapparat vorziehen, bei dem die Beaufsichtigung fortfällt. Aus Kupfer gefertigt, ist er doppelwandig, und hat eine Vorrichtung zum Durchströmen von Luft durch den Arbeitsraum. Für die Konstanz der Temperatur in diesem sorgt die Füllung des als Bad dienenden Zwischenraums der Doppelwand mit einer bei der gewünschten Temperatur siedenden und im Sieden zu erhaltenden Flüssigkeit, als welche etwa dienen:

für 60°	Chloroform	für 136°	Xylol
„ 70°	Methyläthylalkohol 3 : 7	„ 150°	Anisöl
„ 75°	Äthylalkohol	„ 161°	Cumol
„ 80°	Äthylpropylalkohol 7 : 4	„ 180°	Anilin
„ 90°	Äthylpropylalkohol 1 : 8	„ 200°	Naphtalin
„ 97—100°	Wasser	„ 300°	Diphenylamin
„ 107°	Toluol		

Die Temperaturen, welche man in diesem Luftbade mit ihnen erreicht, sind infolge der Luftströmung, die das Trocknen sehr befördert, etwas niedriger als ihr eigentlicher Siedepunkt, wie wir aus der Tabelle sehen. Keine der Flüssigkeiten greift Metall an, und so ist hier der Soxhletkühler ganz besonders am Platze, weil er den Apparat unzerbrechlich macht.

Exsiccatoren.

Vertragen Verbindungen das Trocknen bei höherer Temperatur nicht und sollen deshalb bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden, so bringt man sie in Exsiccatoren. In diesen bewahrt man auch die in der Wärme getrockneten Substanzen, um das Anziehen von Feuchtigkeit unmöglich zu machen, auf.

Da weit mehr Körper sich durch Belichtung zersetzen, als im allgemeinen angenommen wird, wird es gut sein, auch einen Exsiccator mit dunkler Glasglocke zu Hand zu haben.[1]

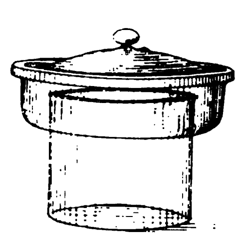
[1] *B.* 21. 2529.

Unter die Glocke eines solchen bringt man als wasseranziehende Mittel etwa konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Chlorcalcium, Kalk, Baryumoxyd, Ätzkalistücke, Ätznatronstücke, Natronkalk. Verlieren Verbindungen in ihm Kohlensäure, so trocknet man sie in einer Kohlensäure-, verlieren sie Ammoniak, in einer Ammoniakgasatmosphäre, zu welch letzterem Zwecke man einige schwach feuchte Salmiakkrystalle auf das feste Ätzkali wirft.

MÜLLER-ERZBACH[1] hat gefunden, dafs Phosphorsäureanhydrid, konzentrierte Schwefelsäure und entwässertes Kalihydrat in der Anziehung zum Wasser keinen wesentlichen Unterschied zeigen. Ätznatron und Chlorcalcium von geringem Wassergehalt differieren ebenfalls nur wenig darin. Natronydrat kann aber durch Absperren mit Kalihydrat vollständig entwässert erden, und der Unterschied in der Spannung des Wasserdampfes über dem nhydrid der Phosphorsäure und fast wasserfreiem Calciumchlorid beträgt r einen Bruchteil eines Millimeter Quecksilber. Schwefelsäure wirkt jedoch d schneller als Chlorcalcium.[2]

Nach den gewifs ganz zuverlässigen Angaben MORLEYS[3] läfst Schwefelre, wenn der Gasstrom im richtigen Verhältnifs zur Trockenröhre steht, ht mehr als 1 mg Feuchtigkeit in 400 Liter Gas durch, und Phosphortoxyd trocknet noch so viel besser, dafs die Menge des unabsorbiert gebenen Wasserdampfes vielleicht nur den hundertsten Teil hiervon beträgt.

HEMPEL[4] machte dann auf den prinzipiellen Fehler der gebräuchlichen, it evakuierten Exsiccatoren aufmerksam, der darin besteht, dafs die Trockenel sich auf dem Boden der Gefäfse befinden. Da nun feuchte Luft iter als trockene ist, so findet nur ein geringer tausch der Gasschichten im Exsiccator statt. Als m Hinblick auf diese Anschauung das Trockenel über dem Auszutrocknenden anbrachte, verstete ein Quantum Wasser in 3 Tagen, während zweites ebenso grofses bei der alten Anordnung age dazu brauchte.


Fig. 103. Exsiccator mit hochliegendem Schwefelsäuregefäfs.

Aber die Gestaltung, die er seinen Exsiccatoren war nicht gerade handlich. Doch hat neuerdings SHARDT hierfür die nun in Figur 103 angedeutete m angegeben, die MÜNCKE-Berlin liefert, welche t unhandlicher als die der sonst gebräuchlichen iccatoren ist. Bei ihr kann der ganze Innenraum, üblich, ausgenutzt werden, und das Herabfallen des luftdicht aufhliffenen Deckels während des Transports wird noch besonders durch den ı oben gebogenen Rand verhindert.

Will man im Exsiccator Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform oder ol verdunsten lassen, so beschickt man ihn statt mit Schwefelsäure u. s. w. Stücken niedrig schmelzenden **Paraffins** (am besten mit einer zu Brei rrten Lösung von Paraffin in Paraffinöl.)[5] Das Verdunsten geht, wie ERMANN,[6] von dem die Beobachtung herrührt, angiebt, sehr rasch von en. Das Paraffin zerfliefst, ohne dafs seine Absorptionsfähigkeit damit

---

[1] *B.* 14. 1096. — [2] *Ar.* 1884. 107. — [3] *Z. P.* 20. 91. — [4] *B.* 23 3566.
[5] *B.* 28. 2236. — [6] *B.* 12. 1294.

aufhört. Am schnellsten wird Schwefelkohlenstoff, am langsamsten B absorbiert. Die angewandten Lösungsmittel können durch Destillation entstandenen Paraffinlösung ganz rein wiedergewonnen werden.

Vakuumexsiccatoren.

Alles Trocknen wird durch Anwendung von Exsiccatoren beschleu welche einen Tubulus haben, mit Hilfe dessen man die Glocken, nach sie hergerichtet sind, evakuieren kann. Eine geeignete Fettmischung Abdichten der aufeinander abgeschliffenen Glasflächen erhält man z. B. d Zusammenschmelzen von 3 Teilen Ochsenklauenfett mit 1 Teil weifsem W (siehe auch Seite 50).

Die Methode des Evakuierens von Exsiccatoren zum Beschleunigen Trocknens hat zuerst LESTIE[1] angewendet.

PFLÜGER[2] teilt mit, dafs gute Wasserstrahlpumpen bei einer Tempe von 16—20° einen Raum bis auf 11 mm Quecksilberdruck entleeren. I man alsdann in das Vakuum ausgekochte konzentrierte Schwefelsäure tr so sinkt der Druck in ihm sehr rasch unter 1 mm herab, womit bewi ist, dafs ein Strahl mit Luft gesättigten Wassers alle Luft, abgesehen minimalen Spuren, aus einem Raume aussaugt.

Man kann auch geringe Mengen von Lösungen, statt sie abzudam unter dem Exsiccator verdunsten lassen, was ebenfalls durch Evaku desselben beschleunigt wird.

Eindampfen im Vakuum.

Es sind auch Exsiccatoren konstruiert, in denen man geradezu di einer Schale befindliche Flüssigkeit zum Sieden bringen und so im l

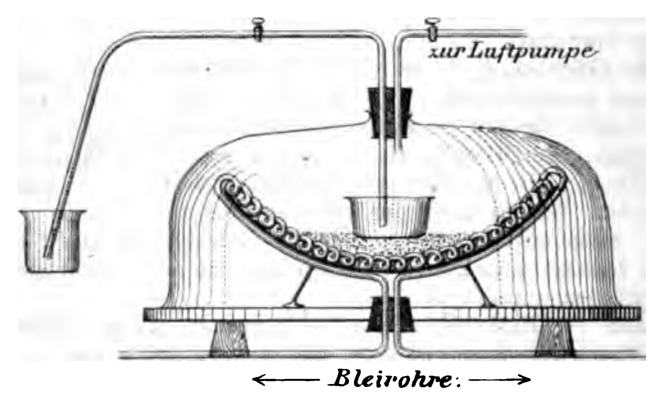


Fig. 104. Apparat zum Eindampfen im Vakuum.

verdünnten Raume eindunsten kann. Solche haben ANSCHÜTZ,[3] sowie a und neuerdings BRÜHL[4] beschrieben.

[1] *Faraday, Chemische Manipulationen.* Weimar 1828. 317.
[2] *P. Ar.* 38. 311. — [3] *Ann.* 228. 305. — [4] *B.* 24. 2458.

Verfasser bedient sich des folgendermaſsen eingerichteten und leicht herstellbaren heizbaren Apparats: Die sehr starke Glassplatte desselben, auf welche eine geräumige Glocke aufgeschliffen ist, ist in der Mitte durchlocht. In diese Öffnung kommt ein doppelt durchbohrter Kautschukstopfen, über welchen auf einem kleinen Dreifuſs eine Porzellanschale gestellt wird. Ein passend starkes Bleirohr wird durch eine Durchbohrung des Stopfens geführt, die Porzellanschale von innen mit ihm vollständig ausgelegt — die einzelnen

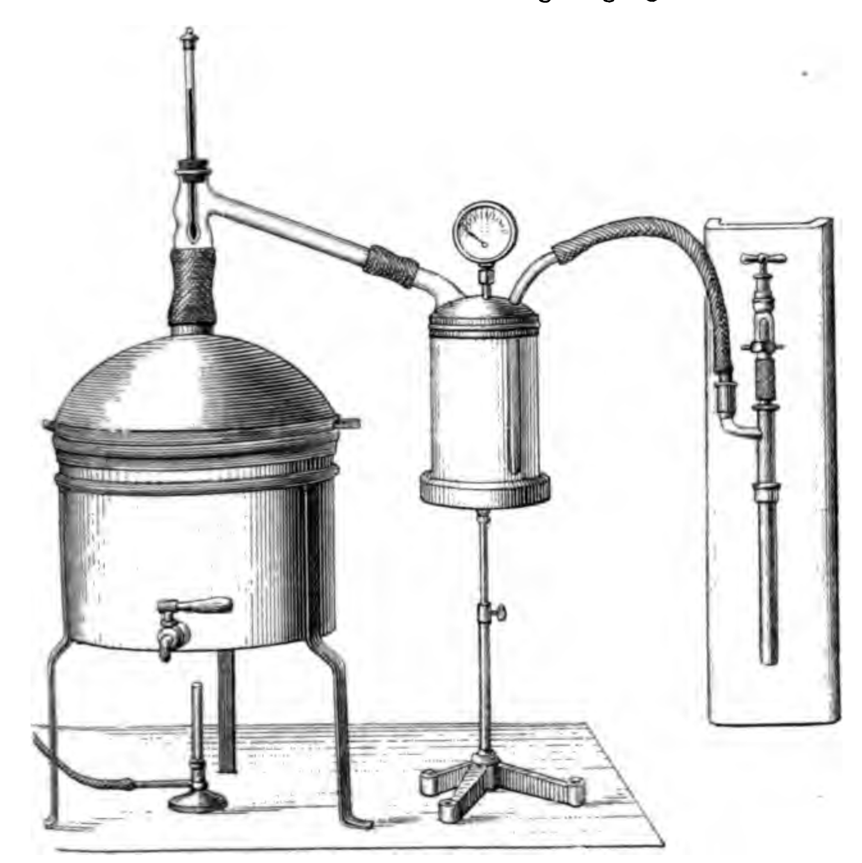


Fig. 105. Vakuumeindampfapparat nach ALTMANN.

Windungen fixiert man gegeneinander mit Draht — und das Bleirohr alsdann durch die zweite Durchbohrung des Stopfens wieder hinausgeleitet. In die Porzellanschale schüttet man zur besseren Übertragung der Wärme Kupferpulver, wie es etwa durch Reduktion von Kupferoxyd erhalten wird, und das Erwärmen erfolgt durch Durchleiten heiſsen Wassers oder Wasserdampfs durch das Bleirohr. Unter dem Dreifuſs kann man kleine Schalen mit Schwefelsäure plazieren. Die Unterlage zweier Hölzer ermöglicht die wegen der Bleirohrleitungen notwendige Hohlstellung des Ganzen.

Die Luft wird durch eine in dem Tubus der Glocke befindliche Röhre gesogen. Ein zweites mit einem Hahn versehenes Glasrohr taucht in ein

nebenstehendes Becherglas. Öffnet man den Hahn, so saugt die Luftleere die Flüssigkeit an, und kann auf die Art die im Vakuum stehende Schale gefüllt erhalten werden, ohne den Gang des Apparats zu unterbrechen. Letztere Vorrichtung rührt von WALTER[1] her, der ebenfalls Apparate angegeben hat, um Flüssigkeiten in Schalen im luftverdünnten Raum zu verdampfen, die aber komplizierter sind. Sollte, was manches Mal vorkommt, in der Schale starkes Spritzen eintreten, so mufs man, wie bei der Vakuumdestillation, einen langsamen Luftstrom durch die Flüssigkeiten treten lassen, welcher diesen Übelstand auch hier beseitigt.

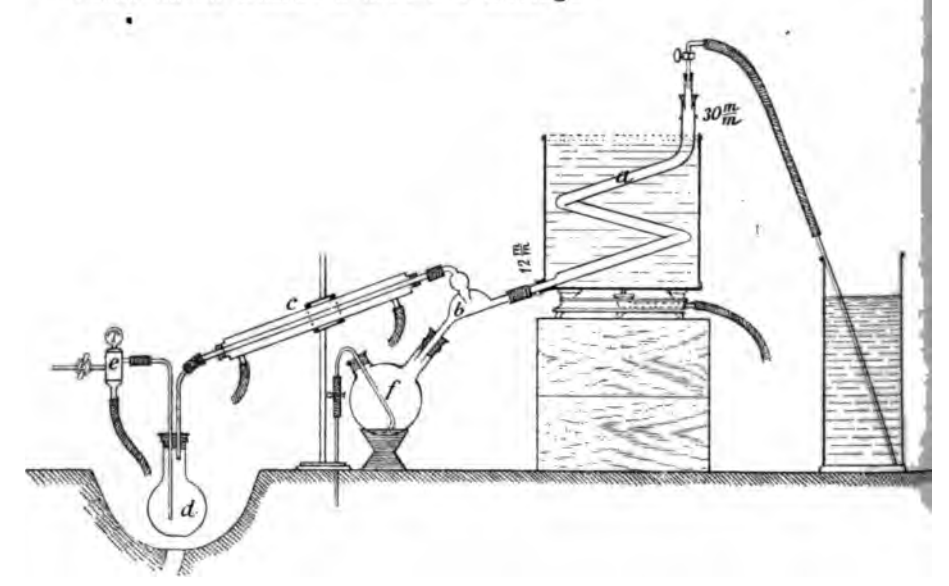


Fig. 106. SCHULZE und TOLLENS Vacuumkonzentration.

Handelt es sich um das Eindampfen gröfserer Mengen, so wird man zu den Apparaten übergehen müssen, welche den in der Fabrikpraxis üblichen entsprechen, die man, mit allem Zubehör versehen, fertig kauft.

Wir bilden auf der vorstehenden Seite einen solchen Apparat ab. Das Eindampfen findet auch hier in einem Bade statt, und das am Apparat befindliche Thermometer gestattet die Einstellung des Ganzen auf die wünschenswert niedrige Temperatur. Bei der abgebildeten Form, wie sie z. B. ALTMANN-Berlin liefert, findet die Konzentration der Flüssigkeit in einer Porzellanschale statt, und der Dom besteht aus Glas, so dafs jede Verunreinigung des Einzudampfenden durch Metall ausgeschlossen ist.

Bei dieser Art des Eindampfens im Vakuum mufs das Abzudampfende lange Zeit erwärmt werden. Im allgemeinen vertragen das die gelösten Substanzen ohne Schaden, jedoch kommen auch Ausnahmen vor, bei denen dies nicht angebracht ist.

Für solche Fälle haben SCHULZE und TOLLENS[2] einen besonderen Apparat

[1] *J. pr. Ch.* 140. 425. — [2] *Ann.* 271. 46.

konstruiert, welcher nun speziell Flüssigkeiten, die leicht zersetzlich sind, oder Lösungen, die in der Hitze leicht zersetzliche Substanzen, z. B. Zucker enthalten, in möglichst schneller Weise unter Erniedrigung ihres Siedepunkts einzudampfen gestattet.

Die Einrichtung ihres Apparats ist folgende: Die einzudampfende Flüssigkeit wird aus einem seitwärts stehenden Gefäſs mittels eines heberartigen, mit Glashahn versehenen Glasrohrs in das im Wasserbade erhitzte Kupferschlangenrohr *a* gesogen. Die Schnelligkeit des Stroms ist durch den Glashahn regulierbar und läſst sich durch den gläsernen Aufsatz auf der Mündung der Kupferschlange beobachten. In dem Kupferrohr wird durch eine Wasserluftpumpe *e* ein Vakuum unterhalten. Beim Durchflieſsen durch das Kupferrohr verdampft der gröſste Teil des Wassers, das von der Luftpumpe *bcde* entfernt wird, und die konzentriert durch das Glasrohr *b* in die luftdicht verschlossene Vorlage *f* flieſsende Flüssigkeit war nur sehr kurze Zeit der Hitze des siedenden Wasserbads ausgesetzt. Die Vorlage *f* kann nach Bedarf, nach dem Einlassen von Luft, mittels eines Hebers entleert werden. Die mit dem Kühler *c* und der Pumpe *e* luftdicht verbundene Flasche *d* wird beständig evakuiert und zugleich gekühlt. Der Apparat vermag 4—5 l dünne Flüssigkeit in einer Stunde auf 1 l zu konzentrieren. Am besten geschieht das Eindampfen nicht ganz zum Sirup, um das Durchflieſsen der Lösungen nicht zu sehr zu verlangsamen.

Von besonderem Interesse scheint mir der Apparat für physiologisch-chemische Laboratorien. Trifft man die Abänderung so, daſs man die Kupferschlange, die wohl dann weit länger sein muſs, in siedendem Ätherdampf erhitzt, so wird man vielleicht Eiweiſslösung auf diesem Wege konzentrieren können, deren Konzentration sonst kaum anders als im ungeheizten evakuierten Exsiccator möglich ist, und hier sehr viel Geduld erfordert.

Verhalten der zu trocknenden Substanzen.

Manche Substanzen bereiten beim Trocknen ganz besondere Schwierigkeiten. So teilt SCHMIEDEBERG[1] mit, daſs beim Trocknen der sauren chondroitinschwefelsauren Verbindungen und des Chondroitins selbst bei 100° im Vakuum oder bei Normaldruck leicht eine Zersetzung derselben eintritt. Bei einfachem Stehen über Schwefelsäure wird auch nach Jahr und Tag kein konstantes Gewicht erreicht. Nur das Trocknen im Vakuum neben Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur führte meistens schlieſslich zum Ziele, doch dauerte es bei einzelnen Präparaten mehrere Monate, bevor die Gewichtsabnahme aufhörte.

In diese Kategorie gehört auch das Trocknen von Fleisch in feingehacktem Zustande. ARGUTINSKY[2] fand, daſs es im Exsiccator so langsam vor sich geht, daſs der Fleischbrei schon vorher zu faulen anfängt. Da höhere Temperatur das Fleisch beeinfluſst, war diese ausgeschlossen. Nach vielen Versuchen kam er zu folgendem Verfahren, das nach ihm bei Vermeidung höherer Temperatur ein schnelles und gleichmäſsiges Trocknen ermöglicht, und welches ebenso für Fleisch (Muskeln), wie für verschiedene andere Gewebe,

[1] *A. Pth.* 28. 364. — [2] *P. Ar.* 55. 347.

sowie in manchen sonstigen Fällen Anwendung finden kann, und viel scl
zum Ziele führt als das Trocknen bei hoher Temperatur. Das Ver
besteht in der Hauptsache in folgendem:

Aus einem Drahtnetzgewebe von Nickel werden etwa 4 runde Sc
von 15—16 cm Durchmesser geschnitten und der Rand einer jeden S
wird rundherum mit den Fingern nach einer Seite gebogen, so da
Scheibe zu einem Teller wird. Aufserdem werden von demselben
gewebe 2 cm breite und 40—50 cm lange Streifen geschnitten und
einzelne Streifen zu einem geschlossenen Ring von etwa 10—12 cm
messer gebogen.

Auf jeder Drahtnetzscheibe werden, nach vorherigem vorsichtige
hitzen derselben zu ihrer Reinigung, etwa 30—35 g Fleischbrei möglichs
mittels zweier Messer ausgebreitet. Nachdem etwa 4 solcher Drahtnetzsc
auf beschriebenem Wege mit Fleischbrei beschickt sind, werden sie tell
artig aufeinander gebaut, indem man auf jede Scheibe einen Streifenrin
der der nächst oberen Scheibe als Unterlage dient. Dieses so herg
Drahtnetzgestell wird auf eine mit Drahtnetz bedeckte Krystallisiersch
stellt, die eine etwa 2 cm hohe Schicht reiner Schwefelsäure enthält.
Ganze, Schale und Gestell, kommt unter eine Glocke von 18—20 cm I
messer und 30—35 cm Höhe, die auf eine Glasplatte aufgeschliffen u
einem Tubulus versehen ihre Evakuierung gestattet. Nach 24 Stund
das Fleisch bereits völlig trocken und im Exsiccator unbegrenzte Zeit h
Wieder an die Luft gebracht erweist es sich als aufserordentlich
skopisch.

Entwässern von Flüssigkeiten.

Man entwässert Flüssigkeiten, indem man in dieselben giebt:

Baryumoxyd, Calciumbromid, Calciumchlorid, Calciumjodid, Ca
nitrat, Calciumoxyd, Calciumsulfat, Kaliumbisulfat, Kaliumferro
Kaliumhydroxyd, Kaliumkarbonat, Kupfersulfat, Natrium, Nat
hydroxyd, Natriumsulfat, Phosphorpentoxyd, Schwefelsäure, Si
chlorid, Zinkchlorid.

Sieden Flüssigkeiten hoch, so kann man nach BRÜHL[1] das Wasser
Durchleiten von Kohlensäure durch die erwärmte Flüssigkeit entferner
vorgenannten Salze, welche mit Krystallwasser anschiefsen, kommen hier
verständlich im entwässerten Zustande zur Verwendung. Chlorcalcium
von seinen 6 Mol. Wasser bei 200° 4 Mol. Bei stärkerem Erhitzen
auch die restierenden 2 Mol. Wasser fort, und das wasserfreie Chlor
hinterbleibt als poröse Masse, die ihrerseits erst bei 806° schmilzt.[2]

Kaliumbisulfat schmilzt bei 197° und verliert hierbei sein Wasse

Kaliumferrocyanid verliert schon bei 100° seinen gesamten Wasser

Kaliumkarbonat hält bei 100° noch 5% Wasser zurück, mufs al
Entwässern weit stärker erhitzt werden. Der Schmelzpunkt des K
karbonats liegt erst bei 878°.[2]

Kupfersulfat wird erst bei 200° wasserfrei, worauf die wasserfre
bindung als weifses Salz erscheint.

---

[1] *B.* 24. 3391. — [2] *B.* 27. 3140.

Natriumsulfat verliert schon beim Liegen an der Luft sein gesamtes Krystallwasser. Erhitzen führt also bei ihm schnell zur Entwässerung. Das wasserfreie Salz schmilzt erst bei 863°.[1]

Zinkchlorid ist in wasserfreiem Zustande eine leicht schmelzbare Masse.

Spezielles über die Entwässerungsmittel.

Man wendet für die betreffenden Flüssigkeiten natürlich nur solche Mittel an, die auf dieselben chemisch nicht einwirken. Ganz allgemein wäre vorauszuschicken, dafs das Trocknen ätherischer oder Essigesterlösungen u. s. w., wie sie so häufig durch Ausschütteln wässeriger Lösungen erhalten werden, um des darin Gelösten, nachdem es erst einmal als solches abgeschieden ist, häufig vorzuziehen ist. So löste LIEBERMANN[2] Hygrin in absolutem Äther und versetzte die Lösung mit festem Stangenkali, um die Base völlig wasserfrei und zugleich auch frei von etwaiger aus der Luft angezogener Kohlensäure zu erhalten. Für solche Fälle empfiehlt sich bei Substanzen, auf die das Trockenmittel nicht wirken darf, am meisten das Natriumsulfat.

Am häufigsten zum Trocknen wird Chlorcalcium gebraucht, und zwar in geschmolzenen Zustande, weil es in diesem nicht porös ist. Es geht aber mit vielen Substanzen Doppelverbindungen ein. Man sucht es deshalb jetzt häufig durch andere Mittel, wie z. B. das eben erwähnte Natriumsulfat zu ersetzen, dem diese Eigenschaft unter diesen Verhältnissen kaum zukommen kann.

Zum Trocknen von Alkoholen — die Darstellung von absolutem Äthylalkohol lernten wir bereits auf S. 111 kennen — ist es im Laboratorium nicht verwendbar, weil es mit diesem ein zu schwer zersetzliches Chlorcalciumalkoholat bildet, welches nur bei der Destillation aus kupfernen Retorten wieder völlig zerlegt wird.

LIEBIG[3] hat hierauf zuerst hingewiesen, indem er mitteilte, dafs Methylalkohol mit Calciumchlorid eine bei 100° sich noch nicht wieder zersetzende Verbindung eingeht. Später hat sogar KANE,[4] weil sich hierbei die Verunreinigungen des Methylalkohols geradezu ölförmig abscheiden, eine Methode zu dessen Reinigung darauf gegründet, die bekanntlich heute mittels des gut krystallisierenden Oxalsäuredimethylesters ausgeführt wird.

Propylalkohol[5] bildet mit ihm die Verbindung $CaCl_2 + 3C_3H_8O$, welche die merkwürdige Eigenschaft hat, sich auf Wasser gebracht bis zur Auflösung lebhaft zu bewegen, wiewohl dabei doch kein gasförmiger Körper frei wird. Benzylalkohol löst sogar in der Wärme so viel davon, dafs beim Erkalten das Ganze krystallinisch erstarrt.[6]

LIEBEN[7] giebt an, dafs sich auch die fetten Säuren mit ihm krystallinisch verbinden. Auch mit vielen Estern geht es Verbindungen ein; man kennt z. B. einen Chlorcalciumessigester und einen Chlorcalciumglukonsäureester von der Formel $C_6H_{11}O_7.C_2H_5 + CaCl_2$, ebenso die entsprechende Verbindung des Milchsäureesters.[8]

Chlorcalcium wirkt auch auf manche Verbindungen zersetzend ein, so fand THÜMMEL,[9] dafs, wenn man Ölsäure mit ihm trocknet, sich Calcium-

[1] *B.* 27. 3140. — [2] *B.* 22. 676. — [3] *Ann.* 5. 32. — [4] *Ann.* 19. 164.
[5] *B.* 23. 181. — [6] *B.* 14. 2395. — [7] *M. Ch.* 1. 919 — [8] *Ann.* 197. 12.
[9] *Ar.* 1890. 285.

oleat bildet, und dafs die Ölsäure dadurch chlorhaltig wird, wie au analytischer Untersuchung folgt.

REUTHNER[1] benutzte, wie seine Vorgänger, zum Trocknen von Ä oxyd Chlorcalcium, bis er fand, dafs feuchtes Äthylenoxyd sich mit Ätzkalk und Äthylenchlorhydrin umsetzt. Von da ab trocknete er (mit Natronkalk.

Andererseits sei auf die merkwürdige Mitteilung LADENBURG gewiesen, dafs sich d-weinsaures d-Coniin bei gewöhnlicher Temperat über Chlorcalcium trocknen läfst, das Trocknen über Schwefelsäu nicht verträgt.

Auch nimmt Chlorcalcium nicht aus allen Flüssigkeiten die Spuren von Feuchtigkeit heraus. Ist dieses z. B. für genaue Siede bestimmungen von Wichtigkeit, so wendet man Natrium (bei Kohle stoffen), Phosphorpentoxyd oder konzentrierte Schwefelsäure an.

Calciumnitrat dient fast nur zum Trocknen empfindlicher Nitr sowie zum Trocknen von Dämpfen der salpetrigen Säure, Jodcalciu Trocknen der Jodwasserstoffsäure.[3]

Mittels Chlorsilicium befreite LADENBURG[4] einmal Essigester v letzten Spuren von Alkohol und Wasser, und FRIEDEL und CRAFT statierten, dafs Kieselsäureester mit wasserhaltigem Alkohol auf 100° letzteren in absoluten verwandelt. Chlorzink diente HARTMANN[6] zum T von Petroleum.

Bei Stoffen, die mit Äther extrahiert werden sollen, und deshalb getrocknet werden müssen, ohne dafs dieses in einer der bisher besch Weise möglich wäre, hilft man sich etwa so, wie in physiologische ratorien das Trocknen von Gehirnsubstanz üblich ist. Man verreib hierzu nämlich mit genügenden Mengen von gebranntem Gips. Ha nach einigen Tagen sicher alles Wasser als Krystallwasser gebunden, reibt man die Masse von neuem, die sich nun bequem extrahieren lä

Entfernen des Wasserdampfs sowie einzelner Gase aus Gasgem

An das Trocknen fester Körper und Entwässern von Flüssigkeite wir das Trocknen der Gase anzureihen. Es findet in der von der anorga Chemie her mit den von uns bereits für Flüssigkeiten genannten hi eigneten hygroskopischen Substanzen statt. Dabei ist aber auf de differenz gegenüber dem Gase besonders zu achten, wie sich z. B. a vorangehend mitgeteilten Verhalten des Äthylenoxyds gegenüber dem calcium ergiebt.

Abgesehen vom gasförmigen Wasser kann man etwa noch folgen nach allgemein anwendbaren Methoden aus Gasgemischen entfernen. W man saure Gase durch Alkalien und alkalische durch Säuren abs läfst, leitet man zur Entfernung von Chlorgas aus Gasgemischen das C

[1] *M. Ch.* 15. 666. — [2] *B.* 27. 3065. — [3] *Cr.* 112. 717. — [4] *B.* 3. 3
[5] *Ann. Ch. Ph.* 4. 9. 5. — [6] *B.* 24. 1019.

rwärmtes Antimon, zur Entfernung von Bromdampf über roten Phosphor. ;ntfernung von Schwefelkohlenstoffdampf leitet man es nach THAN[1] eine mit Kautschuk gefüllte Röhre, und zur Entfernung von Cyanstoffgas über Baumwolle, die mit feuchtem Quecksilberoxyd gemengt ist.

m vorangehenden Abschnitt genannte Substanzen:

S. 211.
oxyd S. 212.
S. 205.
ron S. 205.
S. 111.
akatmosphäre
05.

noxyd S. 205. 210.
S. 205.
lkohol S. 211.
mpf S. 213.

nbromid S. 210.
nchlorid S. 210.
njodid S. 212.
nnitrat S. 212.
noxyd S. 210.
msulfat S. 210.
lciumalkoholat
11.
alciumessigester
11
alciummilchsäure-
r S. 211.

Chlorgas S. 212.
Chloroform S. 204.
Chondroitin S. 209.
Cyanwasserstoffgas S. 213.

Essigester S. 211.

Fleisch S. 209.

Gehirnsubstanz S. 212.
Gips S. 212.

Jodwasserstoff S. 212.

Kaliumbisulfat S. 210.
Kaliumferrocyanid S. 210.
Kaliumhydroxyd S. 205.
Kaliumkarbonat S. 210.
Kalk S. 205.
Kautschuk S. 213.
Kieselsäureester S. 212.
Kohlensäureatmosphäre S. 205.
Kupfersulfat S. 210.

Natrium S. 212.
Natriumhydroxyd S. 205.
Natriumsulfat S. 211.
Natronkalk S. 205.

Ölsäure S. 211.

Paraffin S. 205.
Petroleum S. 212.
Phosphor S. 213.
Phosphorpentoxyd S. 205.
Propylalkohol S. 211.

Quecksilberoxyd S. 213.

Salpetrige Säure S. 212.
Schwefelkohlenstoff S. 206.
Schwefelkohlenstoffdampf S. 213.
Schwefelsäure S. 205.
Siliciumchlorid S. 212.

Weinsaures Coniin S. 212.

Zinkchlorid S. 211.

[1] *Ann. Suppl.* 5. 236.

Spezieller Teil.

ylieren, Benzenylieren, Oximieren u. s. w.

dung der acylierten Körper.

Allgemeine Darstellungsmethoden.

Gegenwart von Pyridin.
Gegenwart von Kaliumkarbonat.
Gegenwart von Natriumäthylat.

Spezielles über:

hydrid	*Diacetylieren*	*Amidoguanidin*
	Benzalverbindungen	*Phenylhydrazin*
	Benzylidenverbindungen	*Bromphenylhydrazin*
	Säuren und Dinitrochlorbenzol	*Hydrazinodiphenyl*
re		
id		Verbindungen von Kohlenwasserstoffen und Phenolen mit:
hlorid	Verbindungen von Aldehyden und Ketonen mit:	
lorid		
lorid	*Hydroxylamin*	*Pikrinsäure*
	Semikarbazid	*Styphninsäure.*
	Semioxamazid	

oschnitt „Krystallisieren" des allgemeinen Teiles haben wir die ennen gelernt, welche dazu dienen können, Substanzen als solche formen zu bringen und sie auf diesem Wege rein darzustellen. ungsgemäſs wird jedoch die Krystallisationsfähigkeit vieler Subch sie begleitende Nebenkörper, die sich z. B. bei einer Reaktion mit ihnen bilden, so beeinträchtigt, daſs sie aus den Gemischen nicht krystallisiert zu erhalten, aus ihnen gar nicht ohne weiteres in nde abscheidbar sind. So hat man denn in neuerer Zeit neben älteren eine ganze Anzahl von Methoden ausgebildet, die solche Körper hen in einer Verbindung zu gewinnen gestatten, die ihrerseits gut t, welche Verbindung hernach leicht wieder zerlegbar ist, und so den direkt nicht in reinem Zustande erhältlichen Körper auf wege rein zu erhalten gestattet. Weiter ermöglichen diese Ver- Teil die Anzahl der Hydroxylgruppen, die in den betreffenden rhanden sind, zu bestimmen.

eindarstellung von Körpern aus Gemischen durch Überführung ehende, hernach leicht wieder spaltbare Verbindungen hat also s zur Ausbildung der in diesem Abschnitt zu besprechenden gegeben. Doch will es mir scheinen, daſs die Methoden zur g leicht wieder spaltbarer Verbindungen eine weit umfassendere

als diese ihre ursprüngliche Bedeutung haben; eine Bedeutung, die h
erst von wenigen gewürdigt wird, die aber den nahestehenden Deriv
also nicht allein den acylierten, zu immer ausgedehnterer Herrschaf
dem Gebiet der organischen Synthese verhelfen wird, weil sie dan
langen müssen.

Die Weiterverarbeitung nahestehender Derivate giebt nämlich oft
bessere Resultate, als die des eigentlichen Ausgangsmaterials, und
hat, wenn man sich den Zusammenhang überlegt, nichts Wunderbar

Ganz allgemein bekannt ist es allerdings nur vom Nitrieren
matischer Amidoderivate. Die Amidogruppe ist viel zu empfindlich
eine direkte Behandlung mit Salpetersäure zu ertragen; sie wird h
durch Oxydation zerstört, und so hat man sich für das Nitrieren
Amidoderivate gezwungen gesehen, statt von ihnen selbst von ihren
lierten Derivaten auszugehen, deren Acyl dann nach der Nitrierung v
abgespalten wird, welche Methode allmählich nach den verschied
Richtungen ausgebaut worden ist, wie wir im Abschnitt „Nitrieren" f

Doch ist der Erfolg dieser Art des Arbeitens durchaus nicl
Amidogruppen beschränkt, sondern man lege bei der Weiterverarb
von Körpern, soweit es möglich ist, gerade so wie die Amidowasse
atome, andere leicht bewegliche Wasserstoffatome, auf die sich der
des Arbeitens nicht bezieht, durch hernach leicht wieder abspa
Atomkomplexe fest, bevor man die Körper der eigentlich beabsich
Reaktion unterwirft.

Zumeist wird es sich dann um Hydroxylgruppen handeln. Üb
„wie" ist noch nicht viel zu sagen. Ist doch die beste Methode zum S
der Hydroxylgruppen der Polyoxyanthrachinone, wie man seit k
weifs, die, dafs man sie in ihre Borsäure- oder Arsensäureester
führt. Kurzum, das noch meist benutzte Acetylieren, Benzoylieren u
ist nur als das beginnende Herumtappen auf diesem so zukunftsr
Wege zu betrachten.

Wie mit den leichtbeweglichen Wasserstoffatomen geht es auc
dem noch beweglicheren doppelt gebundenen Sauerstoffatom der Ald
und Ketongruppe. Auch hier befinden sich aber die Methoden noch
in ihrem Anfangsstadium.

Weiter ist bei aromatischen Verbindungen stets der enorme g
seitige Einflufs benachbarter Gruppen in Betracht zu ziehen. Phe
schlecht nitrierbar. Phenolsulfosäure, eine an sich sehr beständige
bindung, ist gut nitrierbar. Aber in den entstehenden nitrierten P
sulfosäuren erweist sich hernach der Einflufs der Nitrogruppen
bedeutend, dafs nunmehr die Sulfogruppe durch einfaches Koche
verdünnter Säure wieder abspaltbar ist. Dadurch ist der Umweg
die Sulfosäure der beste Weg, um zum Trinitrophenol, zur Pikri
zu kommen. Vielleicht werden die Erfolge noch bessere sein, wen
vorher noch im Phenol das Hydroxylwasserstoffatom festlegt, und
vom Phenolmethyläther $C_6H_5.O.CH_3$ ausgeht, oder den Borsäureest
Phenols oder etwas Ähnliches verwendet.

Nitrogruppen machen Chloratome am gleichen Ringe beweglich
Art solcher in aliphatischen Körpern. Die Brauchbarkeit, welche in
dessen das Dinitrochlorbenzol zur Reindarstellung von Säuren bietet,

wir noch in diesem Abschnitt kennen. Nitriert man deshalb einen Chlorkörper der aromatischen Reihe und hat hernach das nunmehr leicht bewegliche Chlor ausgetauscht, so kann man dann im neuen Körper die Nitrogruppe reduzieren, die reduzierte Gruppe diazotieren, den Diazokörper etwa mit Alkohol kochen, und so die Nitrogruppe wieder durch ein Wasserstoffatom ersetzen, sie also auf diesem Wege nachträglich wieder entfernen.

Derartige Beispiele liefsen sich natürlich noch zahlreich anführen.

Wie man sich in jedem einzelnen Fall zu helfen hat, hängt so sehr von diesem an sich ab, dafs es unmöglich ist, allgemeine Regeln geben zu wollen. Aber stets durchdenke man auch diese Seite des Arbeitens.

Wie viele der geradezu kläglichen Arbeiten, die man in der Litteratur findet, mit denen sich der Experimentator womöglich jahrelang ohne eigentlichen Erfolg herumgeplagt hat, hätten ganz andere Resultate ergeben, wenn er sein Ausgangsmaterial, statt es nur im Sinne der gesuchten neuen Verbindung zu verarbeiten, erst so abgeändert hätte, dafs er vor dem Beginn der eigentlichen Arbeit die Gruppen festgelegt hätte, die dem glatten Entstehen des gewünschten Produkts, weil sie Nebenreaktionen aller Art veranlassen, hinderlich sind.

Infolge der Wichtigkeit, welche Verfasser dieser höchst notwendigen Vorbereitung ungezählter Arbeiten beilegt, wird er nicht unterlassen, an zahlreichen Stellen des speziellen Teiles des Buches Gelegenheit zu nehmen, an praktischen Beispielen die Vorteile, die sie bietet, zu erweisen.

Weiter ist auch in Betracht zu ziehen, was als Nebenprodukt bei einer Reaktion entsteht. Auch Rücksichtnahme hierauf kann die Resultate der Hauptreaktion auf das günstigste beeinflussen. Säurechloride geben mit Alkoholen bekanntlich auf das leichteste den entsprechenden Säureester. Nebenbei entsteht aber Salzsäure. Sorgt man nun dafür, dafs diese Reaktion sich mit dem z. B. in Pyridin gelösten Alkohol vollzieht, damit die Base die entstehende Salzsäure in statu nascendi bindet, so werden die Ausbeuten oft geradezu quantitativ.

Bildet sich bei einer Reaktion Wasser, so kann es vielleicht vorteilhaft sein, statt auf H_2O lieber auf H_2S Schwefelwasserstoff hinzuarbeiten. Wenige Seiten weiterhin werden wir sehen, dafs Thioessigsäure CH_3—COSH ein ausgezeichnetes Acetylierungsmittel ist, während Essigsäure selbst CH_3—COOH dazu ohne weiteres kaum zu brauchen ist. Die Berücksichtigung gerade dieses Umstandes wird an die Aufmerksamkeit des Einzelnen hohe Ansprüche stellen, da sie oft sehr ausführliche Überlegung erfordert.

Wir kehren nunmehr zu dem, was wir in diesem Abschnitte kennen zu lernen haben, zurück, zur Reindarstellung von Körpern auf dem Wege der Salzbildung, des Acylierens u. s. w. Aber welche Arten dieser nahestehenden Verbindungen sich als besonders geeignet zur etwaigen Weiterverarbeitung erweisen, darüber weifs man noch so gut wie gar nichts.

Die älteren Verfahren beschränken sich im grofsen ganzen auf Salzbildung. Man reinigte und reinigt auch heute noch Säuren und Basen in Form von Salzen oder Doppelsalzen. Diese zweite Methode ist für Säuren bis heute weniger beliebt, als sie wohl verdient. Das Nähere über derartige

Salze finden wir im Abschnitt „Darstellung von Salzen", wo sich im
verzeichnis auch Doppelsalze, bei denen es sich um die Reinigung der
handelt, angegeben finden.

Den Salzen entsprechen, rein chemisch betrachtet, die Ester, un
werden auch Ester heute viel zur Reindarstellung von Verbindungen
wendet. Man hat deshalb die leichte Esterifizierung für diesen Zweck b
ders ausgebildet, und finden wir die hierfür gebräuchlichen Method
diesem Abschnitt. Denn bei ihnen ist in der Hauptsache die Darste
des Esters nicht Selbstzweck, sondern nur Mittel zum Zweck der Reini
oder Reindarstellung einer Verbindung. Dagegen ist den Methoden, bei wel
es sich um die Gewinnung der Ester als solcher handelt, ein eigener
schnitt gewidmet.

Weiter wird für unseren Zweck die erwähnte ganz erstaunliche Reakt
fähigkeit des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms der Ketongruppe seh
in Betracht kommen, die ja auch, abgesehen von den leicht wieder
baren Verbindungen, nach ungezählten anderen Richtungen hin verw
wird (siehe den Abschnitt „Kondensation").

Dieses so reaktionsfähige Sauerstoffatom sitzt doch im Keton >C
doppelt gebunden an einem Kohlenstoffatom, dessen zwei weitere Val
durch zwei sonstige beliebige einwertige kohlenstoffhaltige Atomkomplex
sättigt sind. Ist an Stelle des einen von diesen nur 1 Wasserstoffatom
handen, so haben wir es bekanntlich mit einem Aldehyd $^{H}\!\!>C=O$ zu
und in diesen ist die Reaktionsfähigkeit des doppelt gebundenen Sauer
atoms nicht geringer als in den Ketonen. Ist aber an Stelle des einen
wertigen Atomkomplexes der Ketone bezw. des typischen Wasserstoffs
der Aldehyde die Hydroxylgruppe $^{HO}\!\!>C=O$ vorhanden, so haben
Säuren, und in ihnen wird die Reaktionsfähigkeit des doppelt gebund
Sauerstoffatoms durch die am gleichen Kohlenstoffatom vorhandene Hydr
gruppe so herabgedrückt, dafs sie im Verhältnis zu der des Keton-
Aldehydsauerstoffs geradezu verschwindet und für unseren hier vorliege
Zweck nicht mehr in Betracht kommt. Bei Säuren hat man ja dann w
als Ersatz die so bequemen Salze zur Verfügung, nebst dem Dinitroc
benzol, das wir noch in diesem Abschnitte kennen lernen werden.

Alle Aldehyde und Ketone reagieren z. B. mit Hydroxylamin nach
Gleichungen:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=O + H_3ON = \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=HON + H_2O$$

$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>C=O + H_3ON = \begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>C=HON + H_2O,$$

in denen R einen einwertigen Rest bedeutet.

Für solche allgemein darstellbaren Verbindungen mit Hydroxylamin
man fast den Salzen oder Estern von Säuren vergleichen möchte, hat man
keinen typischen Namen im Sinne des Wortes Salz oder Ester. Man nennt
speziell Oxime und unterscheidet Aldoxime und Ketoxime. Hier ist
Namengebung noch leicht und infolge ihrer Ableitung gut verständlich,

rale Namen der nun folgenden nahestehenden Derivate kann man nur aus ler Summe der Komponenten bilden. Denn in diesem Abschnitt handelt es sich doch immer nur um leicht wieder spaltbare Verbindungen in dem Sinne dtn, wie man aus Salzen Säure und Base, aus Estern Säure und Alkohol wieder gewinnen kann.

Zur Vermeidung etwaigen Irrtumes sei noch ganz besonders hervorgehoben, dafs sich z. B. auch Ketone und Aldehyde miteinander verbinden können. So liefern Aceton und Benzaldehyd Benzylidenaceton:

$$C_6H_5\text{—CHO} + CH_3\text{—CO—}CH_3 = C_6H_5\text{—CH=CH—CO—}CH_3 + H_2O.$$

erartige Vereinigungen treten aber fast nur in Gegenwart von Kondensationsitteln ein, und deshalb hören wir das Nähere, wie man zu derartigen Verndungen kommt, im Abschnitt „Kondensation“. Das erhaltene Produkt, s Benzylidenaceton, gehört einer neuen Klasse von Körpern an. Mit den hestehenden Derivaten, um die es sich hier handelt, hat es wenig zu un, weil es nicht mehr so ohne weiteres wieder in seine Komponenten zerlegt rden kann.

Zur Erzielung einer möglichst klaren Übersicht über die in Betracht mmenden Verbindungen wollen wir nun so verfahren, dafs wir nach Berechung der allgemein brauchbaren Methoden zwei grofse Klassen bei ihnen terscheiden, nämlich die stickstofffreien und die stickstoffhaltigen Verndungen, unter welch letzteren solche verstanden sein sollen, bei denen am ickstoff sitzender Wasserstoff durch leicht wieder abspaltbare Reste ertzt wird.

Zu stickstofffreien nahestehenden Derivaten, die im grofsen ganzen Ester nd Benzalverbindungen sind, kommt man hauptsächlich durch Einführung des

Acetylrestes,
Benzoylrestes (und Nitrobenzoylrestes),
Benzolsulforestes,
Formylrestes,
Laktylrestes,
Benzaldehydrestes.

Acylieren.

Das Einführen von Säureresten aller Art bezeichnet man in neuerer Zeit mit dem gemeinschaftlichen Namen „Acylieren“. Das Acylieren hat amentlich in den letzten Jahren ganz aufserordentliche Fortschritte gemacht, nd so erscheint es am richtigsten, hier zuerst die neuesten, am besten brauchıren Methoden anzuführen, und dann erst auf die älteren, die immer noch ı den Fällen ihre Berechtigung haben werden, in denen die neueren allemeinen Methoden nicht verwendbar sind, einzugehen. Läfst man Acetylhlorid oder Benzoylchlorid auf einen Alkohol im weitesten Sinne, d. h. auf nen Körper, der eine alkoholische Hydroxylgruppe enthält, wirken, so wird ıan einen Ester nebst Salzsäure erhalten.

Nehmen wir, um möglichst einfache Gleichungen zu haben, den Methylkohol als zweiten Komponenten:

$$CH_3-CO.Cl + HO.CH_3 = CH_3-COO.CH_3 + HCl$$
$$C_6H_5-CO.Cl + HO.CH_3 = C_6H_5-COO.CH_3 + HCl$$

Wir sehen, immer tritt Salzsäure auf. Diese scheint der Reaktion, wo Benzoylchlorid angewendet wird, recht hinderlich zu sein, wie gar nicht übermäſsig lange bekannt ist. Denn das Benzoylieren ist erst allgemein üblich geworden, nachdem gefunden war, daſs sich die Benzoësäureester mit größter Leichtigkeit in Gegenwart von viel Natronlauge bilden. Von vornherein sollte man annehmen, daſs selbst in Gegenwart eines Alkohols das Benzoylchlorid sich eher mit der Natronlauge zu benzoesaurem Natrium als mit dem Alkohol zu einem Ester umsetzen würde. Das ist also nicht der Fall, und so kam die nach ihren Entdeckern benannte SCHOTTEN-BAUMANNsche Methode zu ihrer Bedeutung. Die heftige Wirkung der ursprünglich allein als Salzsäure bindendes Mittel zur Anwendung gekommenen Natronlauge auf Körper aller Art hat sicher aber auch viele Reaktionen vereitelt, viel Ausgangsmaterial verschmiert.

Man hat sich deshalb allmählich nach anderen Alkalien zur Bindung der Salzsäure, die diese Reaktion nun einmal liefert, umgesehen. Als solche dienen jetzt das Pyridin, welches sich als höchst wertvoll erweist, und über das wir EINHORN sehr ausführliche Untersuchungen verdanken, sowie das Kaliumkarbonat und Natriumäthylat, welche letzteren beiden CLAISEN empfohlen hat.

Allgemeine Methoden.

Acylieren in Gegenwart von Pyridin.

Verfolgen wir den Gedankengang EINHORNS,[1] der ihn allmählich zur Ausarbeitung dieser seiner Methode führte. Wir werden dadurch am leichtesten zum Verständnis des Verlaufes der Reaktion kommen, worauf sich an die grundlegenden Prinzipien der Methode genaue Angaben über ihre praktische Durchführung anschlieſsen sollen.

DENNSTEDT und ZIMMERMANN haben zuerst gezeigt, daſs man, wenn man Säurechloride auf Pyridin einwirken läſst, sehr reaktionsfähige Additionsprodukte erhält, und MINUNNI fand dann, daſs das Benzoylpyridinchlorid beim Zersetzen mit Wasser 78 % Benzoesäureanhydrid und salzsaures Pyridin liefert, wobei 2 Mol. desselben in Umsetzung treten, indem der Vorgang nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_5H_5N(C_6H_5.CO)Cl + C_5H_5N(C_6H_5.CO)Cl + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5-CO \\ C_6H_5-CO \end{matrix}\!\!>O + C_5H_5N(H)Cl + C_5H_5N(H)Cl.$$

Weiter beobachtete EINHORN, daſs sich Alkohole sowohl wie Phenole nicht nur in Pyridinlösung, sondern auch in Gegenwart anderer tertiärer Basen benzoylieren lassen.

---

[1] *Ann.* 301. 7.

ie Benzoylierung sauerstoffhaltiger Verbindungen unter Anwendung der methode war in der Zwischenzeit wohl auch von einzelnen anderen m ausgeführt worden, ohne sie aber zu einer Allgemeinmethode aus-. Den gröfsten Erfolg mit ihr hatte CLAISEN erzielt, indem er dafs bei der Benzoylierung des Acetessigesters und ihm analog ge-Verbindungen nach der Pyridinmethode das Benzoyl stets an den ff tritt, während aus den betreffenden Natriumsalzen und Benzoylmmer am Kohlenstoff benzoylierte Derivate entstehen.

h bei der Acylierung der mehrwertigen Alkohole war schon be-, dafs die Pyridinmethode häufig zu anderen Produkten führt, wie OTTEN-BAUMANNsche Verfahren.

hrend das dreiwertige Glycerin nach beiden Methoden Tribenzoat liefert,

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + 3\,C_6H_5-CO.Cl = \begin{array}{l} CH_2-O.OC-C_6H_5 \\ | \\ CH-O.OC-C_6H_5 \\ | \\ CH_2-O.OC-C_6H_5 \end{array} + 3\,HCl,$$

an aus dem vierwertigen Erythrit nach SCHOTTEN-BAUMANN ebenfalls Tribenzoat, in Gegenwart von Pyridin jedoch ein Gemenge von Di-, Tetrabenzoat, welches sich leicht zerlegen läfst. Umgekehrt konnte in Gegenwart von Natronlauge aus dem sechswertigen Mannit einen zoylester gewinnen, während in Pyridinlösung selbst in der Wärme schufs von Benzoylchlorid nur zum Dibenzoylmannit führt.

allgemeine Brauchbarkeit der Pyridinmethode zur Acylierung ein-Phenole wurde nun von EINHORN hauptsächlich am Guajacol, Eugenol phtol studiert, deren Acetyl- und Benzoylderivate dargestellt wurden. Interesse boten noch die Versuche mit mehrwertigen Phenolen und rbonsäuren. Brenzkatechin und Resorcin lieferten bei der Behandlung ol. Benzoylchlorid bei dem Pyridinverfahren Gemenge der Mono- und te, und zwar das Brenzkatechin mehr Mono-, das Resorcin mehr lverbindung, während man nach SCHOTTEN-BAUMANN aus letzterem nzoat bekommt.

onders gut eignet sich die Pyridinmethode häufig zur Darstellung cylierter, mehrwertiger, gegen Alkali empfindlicher Phenole. So kann 3. aus dem Pyrogallol neben wenig Tribenzoat, welches sich stets n beträchtlicher Menge Monobenzoylpyrogallol darstellen. Bei der ng von Acetylchlorid auf die Pyridinlösung des Pyrogallols entsteht Triacetat, mit Chlorkohlensäureester neben dem Tri- unter geeigneten gen auch der Dikohlensäureester des Pyrogallols, während das Al--Verfahren hier vollständig im Stiche läfst.

hst bemerkenswert ist, dafs die Pyridinmethode auch gestattet, in Lösung in der Kälte zu acylieren. So erhält man z. B. die rbindung des Eugenols und des Isoeugenols in quantitativer Auswenn man diese Phenole in Eisessig, der Pyridin enthält, löst und etylchlorid zutropft.

l überraschender ist aber noch die Beobachtung, dafs man mit Benid in Eisessiglösung quantitativ Acetylverbindungen darstellen kann. rozefs findet ebenfalls schon in der Kälte statt. Offenbar setzt sich

das zunächst entstehende Benzoylpyridinchlorid momentan mit der Essig unter Bildung von Benzoesäure und Acetylpyridinchlorid um:

$$C_5H_5N(COC_6H_5)Cl + CH_3.CO.OH = C_5H_5N(COCH_3)Cl + C_6H_5.CO.OH.$$

Demnach verläuft z. B. dieser Acetylierungsprozefs des β-Naphtols, Benzoesäure als Nebenprodukt auftritt, in der Weise, dafs sich aus de nächst entstehenden Benzoylpyrindinchlorid mit Eisessig Acetylpyridin bildet, wie es vorstehende Gleichung angiebt, welches sich darauf mit β-N umsetzt, und salzsaures Pyridin und Acetylnaphtol liefert:

$$C_5H_5N(COCH_3)Cl + HO.C_{10}H_7 = C_5H_5N(H)Cl + CH_3.CO.O{-}C_{10}H_7.$$

Im Abschnitt „Kondensation" werden wir finden, dafs KEMPF Einwirkung von Phosgen auf Säuren bei höherer Temperatur Säurec erhalten hat. Dieses brachte im Anschlufs an das vorhergehende E auf die Vermutung, dafs sich dieser Prozefs bei Gegenwart von Pyridi in der Kälte vollziehen und man dabei Additionsprodukte der Säurec mit Pyridin erhalten würde, welche in Gegenwart von Phenolen a Phenole liefern sollten, was in der That der Fall ist. Diese Acylierungsn erfordert somit statt der Säurechloride oder Anhydride nur die freien und ist dadurch ganz besonders vielfacher Anwendung fähig. So kom auf diesem Wege z. B. zu Formylverbindungen. Man löst dazu das in Pyridin auf, welches die berechnete Menge Säure enthält, deren verbindung man darstellen will, und fügt zur kalt gehaltenen Lösu berechnete Menge gasförmiges oder in Toluol gelöstes Phosgen. Bei tropfen in Wasser scheidet sich das Acylierungsprodukt dann entweder ab, oder es bleibt im Toluol gelöst. Auf diese Weise wurden z. Acetyl-, sowie die Formylverbindungen der beiden Eugenole dargestellt weiterhin).

Nun zur praktischen Ausführung der Methode. Zur Acylierung die Alkohole und Phenole in der Regel in der fünf- bis zehnfachen Pyridin gelöst, und das Säurechlorid wird unter Abkühlen allmählich gefügt. Dabei findet häufig Rötung der Flüssigkeit und Abscheidu salzsaurem Pyridin statt. Nach etwa 6—8 Stunden tropft man die Re massen in kalte verdünnte Schwefelsäure, wobei die Acylierungsproduk weder als bald erstarrende Öle oder direkt in festem Zustande ausfall

Zur Benzoylierung des Glycerins gelangten auf 2 g, welche 3 M sprachen, 9,2 g Benzoylchlorid zur Anwendung. Das Reaktionsp krystallisierte aus Alkohol in Nadeln.

Mit dem Mannit $C_6H_8(OH)_6$, der in kaltem Pyridin sehr schwer löslich ist, wurde so verfahren, daſs 9,3 g Benzoylchlorid, entsprechend 6 Mol., zu einer warmen Lösung von 2 g Mannit in 120 g Pyridin getropft wurden. Hierbei resultiert ein einheitliches Produkt, und zwar Dibenzoylmannit, der aus Alkohol umkrystallisiert wird.

Arbeitet man in der angegebenen Weise, so geht die Acylierung von Eugenol $C_6H_3\begin{cases} CH_2-CH=CH_2 \\ O.CH_3 \\ OH \end{cases}$ von i-Eugenol $C_6H_3\begin{cases} CH=CH-CH_3 \\ O.CH_3 \\ OH \end{cases}$ von β-Naphtol $C_{10}H_7.OH$ mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid so gut wie quantitativ von statten.

Zum Monobenzoylpyrogallol kommt man, indem man zu einer kalt gehaltenen Lösung von 10 g Pyrogallol in 90 g Pyridin allmählich 11,1 g Benzoylchlorid giebt. Trägt man die Masse nach etwa 12 Stunden in kalte verdünnte Schwefelsäure ein, so scheidet sich ein Öl ab, welches man in Äther aufnimmt. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung von Benzoesäure mit verdünnter Sodalösung und schlieſslich mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, welche letztere unter starker Dunkelfärbung das Monobenzoylpyrogallol aufnimmt. Diese Lösung läſst man sogleich in kalte verdünnte Schwefelsäure laufen, worauf sich etwa 8 g eines bald erstarrenden Öls abscheiden. Die feste Masse wird am besten durch Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt.

Zum Dibenzoylpyrogallol kommt man, wenn man 10 g Pyrogallollösung und 22,2 g Benzoylchlorid anwendet und 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, und nun das Reaktionsprodukt, wie vorstehend beschrieben, verarbeitet. Dabei bildet sich aber immer auch etwas Tribenzoat.

Zur Acylierung von Phenolen in Pyridinlösung mit Säuren und Phosgen verfuhr Einhorn so: 5 g β-Naphtol wurden in einem Gemisch aus 20 g Eisessig und 5 g Pyridin gelöst, sodann unter Eiskühlung 1,7 g Phosgen eingeleitet, und die Masse in Wasser gegossen, worauf sich Acetyl-β-Naphtol abschied, dessen Menge nach dem Schütteln in ätherischer Lösung mit Natronlauge ... g beträgt. Dieselbe Menge Acetyl-β-Naphtol resultiert, wenn man bei dem Versuche statt 1,7 g Phosgengas 8,5 g einer 20prozentigen Phosgentoluollösung benutzt, und die Reaktionsmasse nach dem Eintragen in Wasser ausäthert. Ersetzt man die Essigsäure durch Propionsäure, so erhält man das Propionyl-β-Naphtol, durch Valeriansäure das Valeryl-β-Naphtol u. s. f.

Zum Formyleugenol kam er, als er 3 g Eugenol in 30 g Pyridin löste, ... g krystallisierte Ameisensäure hinzufügte, 5 g Phosgen in die gut gekühlte Flüssigkeit leitete, und 12 Stunden in einer Kältemischnng stehen lieſs, bevor er sie in verdünnte Säure eintrug. Man extrahiert mit Äther, schüttelt diesen mit verdünnter Natronlauge durch, und erhält nach dem Verdunsten des Lösungsmittels 2 g Formyleugenol als ein Öl, welches unter 20 mm Druck bei 150° unzersetzt siedet.

Auch Claisen[1] hat, wie bereits erwähnt wurde, darauf hingewiesen, daſs es bei der Acylierung von organischen Verbindungen, wie Alkoholen, Phenolen, Aminen, Ketonsäureestern, Diketonen vermittelst Acylchloriden zweckmäſsig sein müſste, Substanzen hinzuzufügen, welche die austretende

[1] *B.* 31. 1024.

Salzsäure binden. Er hat für den Zweck trockne Alkalikarbonate sowie eben-
falls die tertiären organischen Basen, wie Chinolin, Pyridin und Dimethyl-
anilin empfohlen. Daraufhin untersuchte er die Möglichkeit, ob unter solchen
Umständen auch die Blausäure direkt acyliert werden könne.

$$C_6H_5.CO.Cl + H.CN = C_6H_5.CO.CN + HCl.$$

Der Verlauf der Reaktion bestätigte seine Erwartungen. Als er 42 g
absoluter Blausäure in Äther löste, das nötige Benzoylchlorid zugegeben hatte
und das Pyridin der Lösung langsam zufügte, erhielt er 133 g Benzoylcyanid
nebst 55 g Dibenzoyldicyanid. Damit sind nun Säurecyanide leicht zugäng-
lich geworden, die man bisher nur auf dem sehr unbequemen Wege der Ein-
wirkung von Silbercyanid oder Quecksilbercyanid auf Säurechloride herzustellen
vermochte.

Das Vorangehende giebt uns ein Bild der aufserordentlichen Verwend-
barkeit der kaum 2 Jahre im Gebrauch befindlichen Pyridinmethode. Sie
wird nicht nur die Reindarstellung vieler Substanzen aus Gemischen ermög-
lichen, sondern auch sonst zu glänzenden Resultaten führen, wie CLAISENS
Erfolg in betreff der Darstellung der Säurecyanide auf dem neuen bequemen
Wege zeigt, der hier gleich des Zusammenhanges halber angefügt ist, ob-
gleich er auch im Abschnitt „Kondensation" hätte angeführt werden können.

Acylieren in Gegenwart von Kaliumkarbonat und Natriumäthylat.

CLAISEN[1] hat, wie erwähnt, zuerst mit grofsem Erfolg trocknes Alkali-
karbonat, nämlich Pottasche oder calcinierte Soda, als salzsäurebindendes Mittel
angewandt, wo es sich um Acylierung von Alkoholen, Phenolen oder Aminen
handelte. Als Verdünnungsmittel nimmt er zumeist Äther, und berechnet
die Menge des Alkalikarbonats so, dafs entsprechend der Gleichung

$$x.H + Cl.CO.R + K_2CO_3 = x.CO.R + KCl + KHCO_3$$

saures Alkalikarbonat entsteht. So wurden 18 g Anilin in dem zehnfachen
Gewicht an trocknem Äther gelöst, und mit 42 g sehr fein gepulvertem Kalium-
karbonat auf dem Wasserbade am Rückflufskühler unter allmählichem Zu-
tropfenlassen von 28 g Benzoylchlorid erwärmt.

Nach mehrstündigem Erwärmen wurde der Äther abdestilliert, Wasser
zum Rückstand gefügt und die ungelöst bleibende krystallinische Substanz
abgesaugt. Sie schmolz wie Benzanilid bei 163° und ihre Menge betrug 24 g.

$$C_6H_5.CO.Cl + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CO.HN.C_6H_5 + HCl.$$

Als er 19 g Phenol in Benzol löste, und nach dem Versetzen mit eben-
falls 42 g Kaliumkarbonat 28 g Benzoylchlorid zugab, erhielt er 31 g Phe-
nylbenzoat:

$$C_6H_5.OH + C_6H_5.CO.Cl = C_6H_5.OOC.C_6H_5 + HCl.$$

Es würde auch ohne das Alkalikarbonat in diesen Fällen eine wenigstens
teilweise Umsetzung des Acylchlorids mit dem anderen Körper (Phenol und

[1] *B.* 27. 3182.

min) stattgefunden haben. Durch das Karbonat wird also die Umsetzung ur erleichtert bezw. vervollständigt, indem es die austretende Salzsäure bindet. insichtlich der Amine liegt noch ein weiterer grofser Vorteil darin, dafs ren Gesamtmenge acyliert wird, während sonst nach der bekannten Gleichung

$$2R.NH_2 + Cl.CO.R = R.NH.CO.R + (R.NH_2)HCl$$

e Hälfte des Amins als salzsaures Salz der Reaktion sich entzieht. Gegen-er dem SCHOTTEN-BAUMANNschen Verfahren, auf das wir S. 235 kommen, lches auch wie das obige die totale Umwandelung des Amins ermöglicht, ein Vorzug darin zu erblicken, dafs das lästige und zeitraubende Durch-hütteln wegfällt.

PECHMANN hatte acylierte 1,3-Ketonsäureester nach dem SCHOTTEN-UMANNschen Verfahren erhalten, indem er z. B. Acetessigester mit wässeriger tronlauge und Benzoylchlorid so lange durchschüttelte, bis der Geruch nach n letzteren verschwunden war. Die Schattenseite der sonst auch vorzüg-hen und eine gute Ausbeute liefernden SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode also hierbei, sobald man mit gröfseren Mengen arbeitet, das unbequeme d ermüdende Durchschütteln, das sich aber nach CLAISEN auch dadurch gehen läfst, dafs man statt der wässerigen Alkalilauge alkoholisches Natrium-ylat anwendet und zwar 2 Mol. desselben auf 1 Mol. Benzoylchlorid und Mol. der zu benzoylierenden Verbindung. **Das Natriumäthylat können wir, Anschlufs an unsere eingangs geäufserte Ansicht, als ein Natriumhydroxyd trachten, in welchem das gar so bewegliche Wasserstoffatom durch Äthyl rtreten ist.** In dieser Weise hat er z. B. aus 16 g Benzoylaceton 18 g benzoylaceton erhalten, während die immer zu fürchtende Bildung von Benzoe-ureester sich nur in minimaler Menge geltend macht. Die Umsetzung ver-uft beim Benzoylaceton fast ausschliefslich im Sinne der folgenden Gleichung:

$$\underset{\text{Benzoylaceton}}{C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3} + 2NaOC_2H_5 + Cl.CO.C_6H_5 =$$

$$\underset{\text{Natriumdibenzoylaceton}}{C_{10}H_8O_2Na.C_7H_5O} + NaCl + 2C_2H_5OH.$$

Ebenso teilen FEIST und BELART[1] mit, dafs Benzoylchlorid direkt auf acetylaceton weder in der Kälte noch in der Wärme in den verschiedensten r Anwendung gebrachten Lösungsmitteln einwirkt. Ebenso versagte die HOTTEN-BAUMANNsche Methode, bis schliefslich Natriumalkoholat, am besten Benzollösung angewandt, zum Ziele führte. Ein Gemenge von 1 Mol. Di-etylaceton, 2 Mol. Benzoylchlorid und 2 Mol. Natriumäthylat, welches bei 0° im Wasserstoffstrom getrocknet war (siehe im Abschnitt „Kondensation"), rde 6 Stunden am Rückflufskühler erhitzt, nach dem Erkalten die Lösung m gebildeten, rein anorganischen Rückstand, der aus Kochsalz bestand, ab-saugt und von Benzol befreit. Der Rückstand, ein gelbes Öl, wurde in her aufgenommen und von ein wenig Benzoylchlorid durch Schütteln mit inen Mengen verdünnter Sodalösung befreit, von welcher sonst kein wesent-hes Produkt aufgenommen wurde. Die abgetrennte Ätherlösung hinterliefs im Abdunsten gelbe Nadeln von Dibenzoyldiacetylaceton $C_7H_8O_3.(C_6H_5.CO)_2$.

[1] *B.* 28. 1824.

Spezielle Methoden.

Wir gehen nun zu den speziellen Methoden über, welche nur für d Einführung eines bestimmten Säurerestes gedacht sind, wenn auch häufig d Übertragung des Verfahrens auf ähnliche Säurereste möglich sein wird. De Alphabet wiederum folgend beginnen wir mit dem

Acetylieren.

Zum Acetylieren dienen hauptsächlich Essigsäureanhydrid in Gegenw von Natriumacetat, Schwefelsäure oder Zinkchlorid, sowie Essigsäure, Thioe säure und Acetylchlorid.

Man wird auch, ohne dafs sich das Verfahren viel ändert, an Stelle v Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid u. s. w. brauchen können, an St von Acetylchlorid, Chloracetylchlorid oder Bromacetylbromid, für welch letztere wir ein Beispiel finden, u. s. f.

Schon bei den allgemeinen Methoden war öfters zu ersehen, dafs, we Körper mehrere Hydroxyle enthalten, also mehrwertige Alkohole repräs tieren, bald eines, bald mehrere von diesen gleichzeitig durch den Säurer vertreten werden, der gleichen Erscheinung müssen wir bei den speziell Methoden begegnen.

Essigsäureanhydrid.

a) Für Hydroxylgruppen.

Der Zusatz von **Natriumacetat** zum Essigsäureanhydrid ist von Lie- bermann[1] als allgemein für Acetylierungen zweckdienlich empfohlen worden.

Man erhitzt die Substanzen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem d. h. geschmolzenem Natriumacetat längere Zeit am Rückfluß- kühler. Darauf wird man mit Wasser verdünnen und neutralisieren, worauf die Acetylverbindung ausfallen wird.

Nachdem z. B. Döbner und Förster[2] 5 g Pyrogallolbenzoïn mit Essig- säureanhydrid (12 g) und geschmolzenem Natriumacetat (10 g) etwa 2 Stunden am Rückflufskühler im Paraffinbad auf 120° erhitzt hatten, kamen sie nach Auswaschen des Produkts mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol zur Tetraacetylverbindung $C_{38}H_{20}O_{11}(C_2H_3O)_4$.

Nietzki[3] verfuhr bei der Darstellung des Chlorhydrats des Diacetyl- safranins in folgender Art. Weil die freie Base schwer zugänglich ist, mischte er das Chlorhydrat derselben mit trockenem Natriumacetat und erhitzte es ebenfalls mit einem Überschufs von Essigsäureanhydrid zum Sieden.

Auch ganz unbeständige Körper können so in luftbeständige Derivate übergeführt werden. So erhielt Liebermann[4] das Indigoweifs in Form seiner Acetylverbindung in luftbeständigen Krystallen, als er mit der Reduktion des Indigo zugleich dessen Acetylierung verband. Er verwendete auf 1 Teil der zu reduzierenden Substanz 2 Teile Natriumacetat und 3 Teile Zinkstaub und

[1] *B.* 20. 1982. — [2] *Ann.* 257. 36. — [3] *B.* 16. 468. — [4] *B.* 24. 4130.

chte längere Zeit mit 10—15 Teilen Essigsäureanhydrid am Rückflufs-
hler.

Findet eine Reduktion der Körper nach stattgehabter Acetylierung statt, können natürlich trotz des Acetylrestes sehr unbeständige Körper erhalten rden. So ging das Reduktionsprodukt, welches BAEYER[1] bei Reduktion n Acetylisatin mit Zinkstaub und Eisessig erhielt, an der Luft wieder schnell Acetylisatin über.

In manchen Fällen reicht die Temperatur des siedenden Essigsäure-hydrids nicht zur Acetylierung aus. So mufsten TIEMANN und DE LAIRE[2] Teile Irigenin mit 5 Teilen geschmolzenem Natriumacetat und 10 Teilen sigsäureanhydrid im Einschlufsrohr auf 150° erhitzen. Erst dann hat sich acetylirigenin $C_{18}H_{14}O_8(C_2H_3O)_2$ gebildet, welches sich in Krystallen ab-scheidet, wenn man das dickflüssige Liquidum mit Wasser verdünnt und mit da neutralisiert.

Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid für sich oder in Gegenwart von triumacetat auf Benzochinon entsteht in wenig glatter Weise nach BUCHKA[3] d SARAUW[4] Hydrochinondiacetat. Läfst man aber Essigsäureanhydrid und inone in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure aufeinander ein-rken, so bilden sich in vorzüglicher Ausbeute Triacetate der Oxyhydro-inone.

So sollen 15 kg Benzochinon[5] allmählich in ein Gemisch von 40—45 kg sigsäureanhydrid und etwa 1 l konzentrierte Schwefelsäure eingetragen rden. Unter starker Wärmeentwickelung geht das Chinon in Lösung. Die mperatur wird zweckmäfsig auf 40—50° gehalten. Die Bildung des Tri-etats verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4O_2 + 2\,\begin{matrix}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{matrix}\!\!>\!O = CH_3.COOH + C_6H_3\!\!\begin{matrix}O.CO.CH_3\\O.CO.CH_3\\O.CO.CH_3\end{matrix}.$$

Die Reaktion ist beendet, wenn keine Temperatursteigerung mehr ein-itt. Die Masse wird in Wasser eingetragen, worauf sich das Triacetat des xyhydrochinons als schnell erstarrendes Öl abscheidet. In gleicher Weise t die Reaktion mit Toluchinon, α- und β-Naphtochinon durchgeführt.

Die Esterifikation der Zuckerarten mittels Essigsäureanhydrids allein nach CHÜTZENBERGER erfolgt nur langsam. Sie wird sehr beschleunigt, wenn an sie mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von entwässertem Natrium-cetat oder Chlorzink vornimmt. Aber die beiden Zusätze wirken, wie TANRET[6] efunden hat, nicht immer übereinstimmend. So werden Di- und Polysac-haride durch Natriumacetat in Ester übergeführt, die durch Verseifung mit Barythydrat leicht das ursprüngliche Kohlehydrat zurückliefern, während sie bei Anwendung von Chlorzink Ester der Glucosen liefern, also gleichzeitig hydrolytisch gespalten werden.

Hinsichtlich der verschiedenen Wirkung von Essigsäureanhydrid in Gegen-wart von Natriumacetat, Schwefelsäure und Chlorzink, sowie des Zusammen-hanges halber auch gleich des Acetylchlorids, sei folgendes mitgeteilt:

[1] *B.* 12. 1309. — [2] *B.* 26. 2013. — [3] *B.* 14. 1327.
[4] *Ann. Ch. Ph.* 209. 127. — [5] *D. R.-P.* 101607. — [6] *Cr.* 120. 194.

Eisessig und Essigsäure.

Fälle, in denen schon Eisessig oder sogar Essigsäure zum Acetylieren genügen, mögen häufiger sein, als man glaubt. Ersterer mag namentlich öfter, wenn man von Salzen statt von freien Amidosäuren ausgeht, diesem Zwecke dienen können, und letztere bei empfindlichen Substanzen angebracht sein.

Nietzky[1] konstatierte bereits, dafs Sulfanilsäure sich nicht als solche, sondern nur in Form ihrer Salze acetylieren lasse. Dieses geht dann allerdings besonders leicht vor sich, wie Hoffmann[2] fand, denn hierzu genügt nun schon Eisessig:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\SO_3Na\end{matrix} + CH_3.COOH = C_6H_4<\begin{matrix}NH.CO.CH_3\\SO_3Na\end{matrix} + H_2O.$$

Man erhält hierzu gleiche Teile sulfanilsaures Natrium und Eisessig während 6—8 Stunden im Sieden. Darauf wird die überschüssige Essigsäure möglichst abdestilliert und der Rückstand in möglichst wenig, nämlich circa der Hälfte seines Gewichtes, an heifsem Wasser gelöst. Das Filtrat hiervon wird in der Kälte mit 98—99prozentigem Alkohol ausgefällt. Der Niederschlag wird mit Alkohol nachgewaschen und getrocknet. Er ist reines acetsulfanilsaures Natrium.

Acetanilid und die Acettoluide sind immer durch Einwirkung von Eisessig, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf die entsprechenden Amine hergestellt worden. Es war üblich, die Säure in der wasserfreiesten Form anzuwenden, weil der Gleichung zufolge ja die Reaktion von der Ausscheidung des Wassers abhängig ist:

$$C_6H_5.NH_2 + CH_3.COOH = C_6H_5.NH.CO.CH_3 + H_2O.$$

Man hat deshalb angenommen, dafs die Gegenwart des Wassers vermieden werden müsse, und die allgemeine Erfahrung spricht ja auch dafür. Selbst nach zehnstündigem Sieden von Anilin mit Eisessig unter Rückflufs ist noch ein Teil nicht in Acetanilid verwandeltes Anilin vorhanden.

Dann hat man im Jahre 1897[3] gefunden, dafs wenn man Anilin und die Toluidine unter Druck mit Essigsäure, die nur 50 oder 33 prozentig ist, erhitzt, Acetanilid bezw. die Acettoluide gebildet werden.

Werden Anilinöl und 50prozentige Essigsäure miteinander bis zum Eintritt einer klaren Lösung gemischt, wobei man etwa 30 % Essigsäure mehr, als die Theorie verlangt, anwendet, und in einem Autoclaven 30 Stunden auf ungefähr 150—160° erhitzt, so erhält man eine Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer mit verdünnter Essigsäure gemischten Acetanilidmasse erstarrt. Bei der Destillation gehen zuerst Wasser und Essigsäure und hernach das Acetanilid über. Auch kann man die Essigsäure durch Natronlauge abstumpfen und das abfiltrierte Acetanilid durch Umkrystallisieren reinigen.

Thioessigsäure.

Pawlewski[4] verdanken wir die Einführung der Thioessigsäure als Acetylierungsmittel. Veranlassung zu ihrer Verwendung gab ihm die vielbestätigte

[1] *B.* 17. 707. — [2] *D. R.-P.* 92796. — [3] *D. R.-P.* 98070. — [4] *B.* 31. 661 (1898)

Thatsache, dafs passivere Gruppen sich öfters leichter abspalten, als ihnen ähnliche aktive. Die Entwickelung von Schwefelwasserstoff bei seiner Acylierungsmethode an Stelle von Wasser ist sicher die Ursache der günstigen Erfolge seiner Methode. Die Reaktion verläuft fast momentan, man erhält so gut wie reine Produkte und die Ausbeuten sind der Gleichung:

$$R.NH_2 + CH_3.CO.SH = R.NH.CO.CH_3 + H_2S$$

gemäfs fast theoretische.

Acetanilid, $C_6H_5.NH.C_2H_3O$, erhält man z. B. bei der Einwirkung von Essigsäure auf Anilin, wie wir vorangehend hörten, ziemlich schwer; man mufs hierbei einen grofsen Überschufs von Essigsäure anwenden und die Körper durch 1—2 Tage im Sieden erhalten, oder man mufs unter Druck arbeiten. Die Thioessigsäure wirkt dagegen auf Anilin sogleich ein. Nach dem Zusammenbringen beider Flüssigkeiten erwärmt sich die Mischung, es entweicht reichlich Schwefelwasserstoff und alsbald erstarrt alles zu einer weifsen krystallinischen Masse. Das zweimal aus Alkohol umkrystallisierte Reaktionsprodukt schmilzt bei 115—116° und ist chemisch rein.

Nitro-m-Acetanilid, m-$NO_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. Metanitranilin wurde mit Thioessigsäure übergossen und bis zur Lösung des Nitranilins und zum Aufwallen der Masse erhitzt. Aus der noch heifsen Flüssigkeit schlägt Wasser das Reaktionsprodukt in mehr als 95 % der theoretischen Ausbeute nieder. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt es bei 154—156°.

Acetanthranilsäure. Die Anthranilsäure $C_6H_4<^{NH_2\ (1)}_{COOH\ (2)}$ wird durch Essigsäure fast gar nicht acetyliert, jedoch sehr leicht mittels Thioessigsäure. Nach dem Übergiefsen der Anthranilsäure mit Thioessigsäure erwärmt sich die Mischung, wallt auf und erstarrt plötzlich zu einer weifsen, ziemlich reinen Masse. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man Blättchen der reinen Acetylverbindung $C_6H_4<^{NH.C_2H_3O}_{COOH}$, welche bei 184—186° schmelzen.

Acetylchlorid (Bromacetylbromid).

Acetylchlorid ist als Mittel zur Einführung des Acetylrestes nicht sehr beliebt. Dafs es für die Einführung zahlreicher Acetylgruppen in einen Körper recht brauchbar ist, haben wir bereits beim Tetracetyltartranilid erfahren.

Wenn man es verdünnt, kann man aber mit ihm zu Monoacetylderivaten selbst von Körpern kommen, die sonst sehr zur Diacetylierung neigen. Um mittels Acetylchlorid zu dem schon erwähnten Monoacetylresorcin zu kommen, werden 5 kg Resorcin[1] in 7,5 kg Eisessig gelöst und bei 25° mit 3,5 l Acetylchlorid behandelt, wobei gut gekühlt werden mufs. Zum Schlufs erwärmt man noch 1 Stunde auf 40°. Dann zerstört man den Überschufs des Acetylchlorids durch vorsichtigen Wasserzusatz und destilliert den Essig unter vermindertem Druck im Kohlensäurestrome ab. Der Rückstand ist reines Monoacetylresorcin. Beim Steigern der Temperatur bildet sich Diacetylresorcin.

[1] *D. R.-P.* 103857.

Bischoff[1] löste Malanil in Benzol, kochte mit einer molekularen Menge Acetylchlorid am Rückflufskühler und kam so zum Acetäpfelsäureanilid.

Wenn die Darstellung freier Oxysäuren aus ihren Salzen Schwierigkeiten macht, so kann man auch hier die Salze direkt zum Acetylieren verwenden. So setzte Aschan[2] zum Calciumsalz der Dioxyhexahydrobenzoesäure, bei welcher dieser Fall vorliegt, überschüssiges Acetylchlorid, und zur Einleitung der Reaktion, die sonst ausbleibt, einige Tropfen Wasser. Nach wenigen Minuten ist unter Selbsterwärmung eine fast klare Lösung entstanden, die auf dem Wasserbade eingedampft und hernach mit etwas Wasser verrieben zu Krystallen der Diacetyldioxyhexahydrobenzoesäure erstarrt.

Es erscheint mir sehr wahrscheinlich, dafs auch in sonstigen Acetylierungsfällen das Acetylchlorid sich brauchbarer erweisen wird, als im allgemeinen angenommen wird, wenn auch diese Annahme infolge der bisherigen seltenen Verwendung des Acetylchlorids für den vorliegenden Zweck erst weitere Stützen erhalten mufs. Einem Patent[3] zufolge soll man 19 kg Äthoxyamidocymol $\begin{matrix}(1)\,CH_3\\(6)\,NH_2\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}O.C_2H_5\,(3)\\C_3H_7\quad(4)\end{matrix}$ oder die entsprechende Menge des Zinndoppelsalzes in Toluollösung mit 11,5 kg Chloracetylchlorid unter Rückflufs so lange digerieren, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Beim Erkalten scheidet sich die Chlorverbindung nahezu quantitativ aus. In gleicher Weise gelingt die Reaktion mit Bromacetylbromid, von dem man aber 20 kg anwenden mufs, man kommt zum Äthoxybromacetylcymidin $\begin{matrix}(1)\,CH_3\\(6)\,BrCH_2.CO.HN\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}O.C_2H_5\,(3)\\C_3H_7\quad(4)\end{matrix}$.

Bestimmung der Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen.

Die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen aus der Elementaranalyse berechnen zu wollen, macht oft Schwierigkeiten, da die Mono-, Di-, Trisubstitutionsprodukte hochmolekularer Körper nur sehr geringe Unterschiede in der prozentischen Zusammensetzung zeigen. Deshalb verseift man lieber solche Acetylverbindungen und bestimmt die Menge der abgeschiedenen Essigsäure, indem man sie nach Zusatz von Phosphorsäure — Schwefelsäure kann mit der vorhandenen organischen Substanz schweflige Säure liefern — abdestilliert und das Destillat titriert.

Benzoylieren.

Zum Benzoylieren dienen Benzoylchlorid und Benzoesäureanhydrid, welche beide in Äther löslich sind.

Benzoylchlorid.

a) Für Hydroxylgruppen.

Victor Meyer[4] macht darauf aufmerksam, dafs das Benzoylchlorid des Handels häufig Chlorbenzoylchlorid enthält, was zur Bildung chlorhaltiger

[1] *B.* 24. 2007. — [2] *Ann.* 271. 283. — [3] *D. R.-P.* 71159.
[4] *B.* 24. 4251.

erivate Veranlassung giebt, und daſs ihm oft Benzaldehyd[1] beigemengt ist, ss wegen dessen groſser Reaktionsfähigkeit ebenso störend sein kann.

Der erste, der Benzoylchlorid im Sinne seiner heutigen Verwendung betzt hat, ist BERTHELOT[2] im Jahre 1871 gewesen. Er sagt in der Beihung, daſs das Benzoylchlorid C_6H_5.COCl von kaltem und auch lauwarmem asser nur langsam zersetzt werde. Wenn aber das Wasser Alkohol entlt, bildet sich sofort Benzoesäureester, so daſs diese Reaktion zu seinem chweis dienen kann, denn selbst bei einem Gehalt des Wassers an Alkohol n 0,1 % läſst sich der Geruch des Esters noch deutlich wahrnehmen. Auch fere das Benzoylchlorid mit verdünntem Ammoniak Benzamid statt benzoeuren Ammoniums.

Körper zu benzoylieren, um womöglich gut krystallisierende Derivate zu alten, hat im Jahre 1884 SCHOTTEN[3] als erster versucht, indem er Benylpiperidin aus Piperidin und Benzoylchlorid in Gegenwart der dem enthenden Quantum Salzsäure äquivalenten Menge Natronlauge bereitete.

BAUMANN[4] hat dann die Methode systematisch ausgebildet und empfiehlt, na nach folgendem Beispiel zu arbeiten: 5 g Traubenzucker, in 15 g Wasser löst, wurden mit 210 ccm Natronlauge von 10 % vermischt und 30 ccm nzoylchlorid zugegeben. Nachdem bis zum Verschwinden des Geruchs ch Benzoylchlorid geschüttelt war, hatten sich 13 g Ester (hauptsächlich trabenzoyltraubenzucker) gebildet.

Die Überführung des Glycerins nach dieser Methode ins Benzoat ist, lls der Gehalt der Flüssigkeit unter 2 % von ihm beträgt, eine so vollommene, daſs DIEZ[5] darauf eine zuverlässige quantitative Methode zu seiner estimmung hat basieren können.

Nach PANORMOW[6] ist zur möglichst vollständigen Benzoylierung der Kohlenhydrate eine stärkere Natronlauge, als die von BAUMANN empfohlene, zu verwenden. Er erhielt bei Anwendung von 6 Teilen Benzoylchlorid und 48 Teilen Natronlauge von 18—20 % auf 1 Teil Kohlenhydrat bezw. Alkohol z. B. Pentabenzoyldextrose, Dibenzoylglykogen, Hexabenzoylmannit.

Dem entspricht auch die Mitteilung BAISCHS,[7] daſs, wenn man aus normalem Harn die Kohlenhydrate als Benzoylverbindungen abscheiden will, man auf je 1 l desselben 400 ccm Natronlauge und 40 ccm Benzoylchlorid verbrauchen muſs. Nur so erhält man sie in gut filtrierbarer Form, während sie bei Anwendung von nur 320 ccm Natronlauge noch klebrig und kaum filtrierbar ausfallen.

Doch halte ich es für aussichtsreicher, nunmehr mit Harnen, um aus hnen Körper in Form von acylierten Produkten auszuscheiden, so zu verahren, daſs man sie auf dem Wasserbade möglichst zur Trockne dampft und en Rückstand mit reichlichem Pyridin extrahiert. Nachdem man den Pyridinxtrakt durch zugegebenes Natriumsulfat dann völlig entwässert hat, verfährt an mit ihm nach EINHORNS Methode. Es werden wohl eine ganze Anzahl örper, die nur in sehr geringer Menge im Harn vorkommen, auf diesem ege isolierbar sein, namentlich wenn man Phosgengas zufügt, und so it Säuren aller Art versuchen kann, zu krystallinischen Verbindungen zu ommen.

---

[1] *B.* 25. 209. — [2] *Cr.* 73. 493. — [3] *B.* 17. 2445. — [4] *B.* 19. 3219.
[5] *Z.* 11. 472. — [6] *B.* 24. R. 971. — [7] *Z.* 18. 200.

PECHMANN[1] löste 20 g Acetessigester in 30 ccm Wasser und 35 ccm 15prozentiger Natronlauge und schüttelte unter Kühlung mit kaltem Wasser siebenmal mit je 10 g Benzoylchlorid und 30 ccm Natronlauge jedesmal so lange, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Die Temperatur stieg während der Operation, die etwa 1 Stunde in Anspruch nahm, nicht über 25°. Die Untersuchung ergab die Bildung von Benzoylacetessigester und Dibenzoylacetessigester zu etwa gleichen Teilen.

Wir haben im vorangehenden schon erfahren, daſs für Körper dieser Art die von CLAISEN empfohlene Verwendung des Natriumäthylats weit vorteilhafter ist.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumverbindungen von Diketonen und sonstige Natriumverbindungen wird man ebenfalls Benzoyl in die betreffenden Körper einführen können, so z. B. das Benzoylaceton, weil es eine Natriumverbindung liefert, weiter benzoylieren können. CLAISEN,[2] der auch diese Reaktion sehr genau untersucht hat, hat ursprünglich auf in Äther suspendiertes Kalium- oder Natriumbenzoylaceton Benzoylchlorid wirken lassen, aber die Ausbeute ist sehr schlecht, weil das entstehende benzoylierte Benzoylaceton (Dibenzoylacetylmethan) ebenfalls eine Natriumverbindung giebt, die nun ihrerseits durch das Benzoylchlorid weiter benzoyliert wird. Aus theoretischen Gründen, die wir hier nicht wiedergeben wollen, muſs es daher besser sein, das anzuwendende Benzoylchlorid nur portionsweise zuzugeben. Auſserdem bewährte sich die Verwendung alkoholischer Lösungen.

$$\begin{matrix}CH_3.CO\\C_6H_5.CO\end{matrix}\!>CH.Na + Cl.CO.C_6H_5 = \begin{matrix}CH_3.CO\\C_6H_5.CO\end{matrix}\!>CH.CO.C_6H_5 + NaCl.$$

Es wurde eine Lösung von 4,6 g Natrium in 100 ccm Alkohol bereitet, und in 50 ccm dieser Lösung wurden 16,2 g Benzoylaceton $CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_5$ gelöst. Darauf wurden unter Eiskühlung 7 g Benzoylchlorid zugegeben, und das Ganze blieb 2 Stunden in Eis und 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Wieder ward auf 0° abgekühlt und wurden neue 25 ccm Natriumäthylat und 3,5 g Benzoylchlorid zugefügt. Das wurde dann nach 4 Stunden in gleicher Weise mit 12,5 ccm Natriumäthylat und 1,8 g Benzoylchlorid und schlieſslich mit 6,2 ccm und 0,9 g wiederholt. Die rötlichgelbe Mischung war nun nach 12 Stunden zu einem Brei von Natriumdibenzoylacetylmethan $NaC\begin{cases}CO.CH_3\\CO.C_6H_5\\CO.C_6H_5\end{cases}$ erstarrt. Wasser löst das Salz unter Zurücklassung von etwas Benzoeester. Aus der Lösung wurde die neue Verbindung durch Eisessig als Öl gefällt, dessen Überführung in Krystalle noch ziemlich mühevoll war.

Manche Körper werden sich auch ohne Anwendung von Natronlauge durch Benzoylchlorid in ihre Benzoylverbindungen überführen lassen. So kommt man nach KNORR[3] zum Benzoylmorpholin besser als nach der BAUMANN-SCHOTTENschen Methode, indem man eine Lösung von 18 Teilen wasserfreiem Morpholin in der zehnfachen Menge trocknem Äther mit 14 Teilen Benzoylchlorid, welche ihrerseits in 10 Teilen Äther gelöst sind, versetzt. Das sofort ausfallende salzsaure Morpholin wird abfiltrirt, und die eingedunstete Ätherlösung hinterläſst das Benzoylmorpholin:

---

[1] *B.* 25. 1145. — [2] *Ann.* 291. 53. — [3] *Ann.* 301. 7.

$$O\langle \begin{matrix} CH_2\ CH_2 \\ \\ CH_2\ CH_2 \end{matrix} \rangle N.CO.C_6H_5$$

in gut ausgebildeten Prismen.

Ciamician und Silber erwärmten zur Darstellung von Benzophloroglucinmethylester 3 g in 30 ccm Benzol gelösten Phloroglucinmethylester mit 2,5 g Benzoylchlorid und 2 g granuliertem Chlorzink im Ölbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird der halbfeste Rückstand einige Male mit Wasser und Natriumkarbonat ausgezogen und dann aus Alkohol umkrystallisiert.

Auch kann es nötig werden, im Einschlufsrohr zu arbeiten. So erhitzten Gräbe und Philipps[1] Oxyanthrachinolin mit der 3—4fachen Menge Benzoylchlorid einige Stunden auf 150°. Die entstandene Masse wurde erst mit Wasser ausgekocht und dann kalt mit verdünnter Natronlauge digeriert und ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt war. Durch Lösen des Rückstandes in Benzol und Fällen mit Ligroin erhielten sie Benzoyloxyanthrachinolin.

b) Für Amidogruppen.

Senfter und Tafel[2] behandelten γ-Amidovaleriansäure in konzentriert wässeriger Lösung mit Benzoylchlorid und Alkali und befreiten die angesäuerte Lösung durch Ausschütteln mit Äther von Benzoesäure. Aus der sauren Lösung schied sich im Laufe von 12 Stunden die krystallisierte Benzoylamidovaleriansäure ab.

Bamberger und Williamson[3] stellten gröfsere Mengen von Benzoyldekahydrochinolin $C_9H_6N.CO.C_6H_5$, das früher kaum zu erhalten gelungen war, so dar, dafs sie 6 g Dekahydrochinolin in einer Lösung von 2,5 g Kali in 10 g Wasser suspendierten und mit 15 g Äther vermischten. Dazu giebt man langsam unter Eiskühlung eine Lösung von 6 g Benzoylchlorid in der gleichen Menge Äther. Nach zweistündigem Stehen bei 0° wird bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruches mit verdünnter Lauge durchgeschüttelt. Dann hebt man die ätherische Schicht ab, wäscht sie successive mit Wasser, verdünnter Säure und wieder mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium, entfernt das Lösungsmittel, und es hinterbleiben 10 g des krystallisierten Benzoyldekahydrochinolins.

Nach Pinner[4] erfordert die Überführung des Nikotins ins Benzoylmetanikotin einen gröfseren Überschufs von Benzoylchlorid, sonst erhält man nichts als schwarzes Pech. Man fügt zu in einem langhalsigen geräumigen Kolben befindlichem Nikotin die doppelte Gewichtsmenge Benzoylchlorid und erhitzt die Masse über freiem Feuer. Bei etwa dem Kochpunkte des Benzoylchlorids tritt in der inzwischen tiefschwarz gewordenen Flüssigkeit unter Entweichen von Salzsäuredämpfen ein Aufschäumen ein. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man noch 15 Minuten, so dafs die Flüssigkeit in gelindem Sieden bleibt, läfst dann erkalten, übergiefst das Produkt zur Entfernung des Benzoylchlorids mit Äther und fügt zu der dicken schwarzen teerähnlichen Masse

[1] *Ann.* 276. 26. — [2] *B.* 27. 2313. — [3] *B.* 27. 1469. — [4] *B.* 27. 1057.

etwa 15prozentige Salzsäure. In ihr löst sich das Benzoylmetanikotin, das man durch fraktionirtes Ausfällen mit Alkali reinigt, indem anfangs die teerigen Verunreinigungen ausfallen.

Benzidin $\begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH_2 \end{matrix}$ und ähnliche Diamine pflegen sogleich zwei Acetyl- oder Benzoylreste u. s. w. aufzunehmen. Man erhält aber Monobenzoylbenzidin,[1] wenn man z. B. 10 kg Benzidin in 400 Liter Toluol unter Erwärmen am Rückflufskühler löst und bei 100° mit 7 kg Benzoylchlorid versetzt. Nach etwa drei Stunden ist die Reaktion beendet, und man destilliert das Toluol ab. Aus dem Rückstande entfernt man durch Waschen mit verdünnter Salzsäure unangegriffenes Benzidin, durch hierauf folgendes Waschen mit verdünntem Ammoniak etwaige Benzoesäure. Darauf löst man in Alkohol, der ein ganz wenig Dibenzoylbenzidin ungelöst läfst, während die Monoverbindung hernach aus ihm auskrystalliisiert.

Nitrobenzoylchlorid.

Als Meyer und Altschul den Trichloräthylalkohol aus einem durch fraktionierte Destillation nicht weiter zerlegbarem Gemisch mittelst Benzoylchlorids nach Baumannscher Methode abzuscheiden versuchten, kamen sie nur zu einem Öl. Als sie aber an Stelle des einfachen Chlorids Metanitrobenzoylchlorid nahmen, kamen sie zu dem prächtig krystallisierenden Metanitrobenzoylester des Trichloräthylalkohols $C_6H_4<^{NO_2}_{COO.H_2Cl_3C_2}$.

Benzoesäureanhydrid.

Nach Art des Essigsäureanhydrids kann auch Benzoesäureanhydrid, und zwar dieses häufig in sehr vorteilhafter Weise als acylierendes Mittel Verwendung finden, zumal es sich in flüssigen Basen öfters ohne weiteres auflöst.

Während die Synthesen der Hippursäure aus amidoessigsauren Substanzen und Benzoylchlorid, oder aus Chloressigsäure und Benzamid nur theoretisches Interesse haben, weil die Ausbeuten zu gering sind, gelingt nach Curtius[2] die Benzoylierung der Amidoessigsäure

$$2\,CH_2<^{NH_2}_{COOH} + {}^{C_6H_5-CO}_{C_6H_5-CO}>O = 2\,CH_2<^{NH.CO.C_6H_5}_{COOH} + H_2O$$

mit Benzoesäureanhydrid in vorzügliche Ausbeute ergebender Weise. Um auf diesem Wege Hippursäure darzustellen, wird fein gepulverte Amidoessigsäure in überschüssiges erhitztes Benzoesäureanhydrid allmählig eingetragen und so lange im Ölbad erwärmt, bis die Masse sich rot färbt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Alkali neutralisiert, angesäuert und einige Tage stehen gelassen, um eine vollständigere Ausscheidung zu erzielen. Der Niederschlag wird abfiltriert und in kochendem Wasser durch Tierkohle entfärbt. Man konzentriert die Lösung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kry-

[1] *D. R.-P.* 60332. — [2] *B.* 17. 1663.

stallisation, und trennt die Hippursäure von der Benzoesäure durch Waschen mit Ligroin (siehe Seite 12).

In gleicher Weise läſst sich Amidoessigester, in welcher flüssigen Verbindung sich das Anhydrid löst, in Benzoylamidoester überführen.

BICHLER[1] erhielt, als er in der flüssigen Base Phentetrahydrodimethylmiazin $C_{10}H_{14}N_2$ Benzoesäureanhydrid im Überschuſs löste,

$$\text{N.CO.C}_6\text{H}_5,\ \text{CH.CH}_3,\ \text{N.CO.C}_6\text{H}_5,\ \text{CH.CH}_3$$

und das sich von selbst erwärmende Reaktionsgemisch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmte, eine nach dem Erkalten erstarrende Masse, aus der er mit Soda die Benzoesäure und ihr Anhydrid entfernte, worauf das Umkrystallisieren des Rückstandes aus Ligroin das Dibenzoyltetrahydrodimethylphenmiazin lieferte.

KELLER[2] erhitzte Phenylorthophenylenguanidin mit seinem 5fachen Gewicht Benzoesäureanhydrid $1^1/_2$ Stunden auf 130—140°. Nach dem Auskochen mit Sodalösung hinterblieb ein Rückstand, der sich, aus Alkohol umkrystallisiert, als das dibenzoylierte Derivat $C_{13}H_9N_3(C_7H_5O)_2$ erwies.

LIKIERNIK[3] führte das Lupeol in seine Benzoylverbindung (nachdem sich die Substanz beim Erhitzen im offenen Kölbchen mit Benzoesäureanhydrid braun färbte, wobei sich sehr viel Anhydrid verflüchtigte) mit gutem Erfolge so über, daſs er die Substanz mit dem Anhydrid im Einschluſsrohr einige Stunden auf 190° erhitzte.

Benzolsulfochlorid.

Das Chlorid der Benzolsulfosäure $C_6H_5—SO_2.Cl$, welches man auch Phenylsulfochlorid nennen kann, ist von HINSBERG,[4] auf Veranlassung von BAUMANN, auf seine Brauchbarkeit nach Art des Benzoylchlorids untersucht worden, und es zeigte sich, daſs es wie dieses mit gröſster Leichtigkeit in Gegenwart von Wasser und Alkali Säureester und Säureamide bildet. Ja, seine Tendenz zur Bildung von Estern und Amiden ist so groſs, daſs dieselben sogar in Gegenwart von siedender Kalilauge entstehen. Dabei ist von Interesse, daſs man mit seiner Hilfe primäre, sekundäre und tertiäre Basen neben einander nachweisen bezw. trennen kann.

Auf tertiäre Basen ist Phenylsulfochlorid bei Gegenwart von Alkali ohne Einwirkung.

Auf sekundäres Amin reagiert Phenylsulfochlorid unter der Mitwirkung der Kalilauge, indem in Alkali und Säuren unlösliche feste oder ölige Phenylsulfonamide entstehen.

Auf primäre Aminbasen sowohl der Fettreihe als der aromatischen Reihe reagiert Benzolsulfochlorid stets unter Bildung von Sulfonamiden, welche in

[1] *B.* 26. 1385. — [2] *B.* 24. 2502. — [3] *Z. P.* 15. 418.
[4] *B.* 23. 2962 u. *Ann.* 265. 178.

der im Überschufs vorhandenen Kalilauge sehr leicht löslich sind, da das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch die Nähe der Phenylsulfongruppe stark saure Eigenschaften erhält. Hier beeinflufst also die Nachbarschaft eines Atomkomplexes das Verhalten einer ganzen Gruppe von Körpern.

Auf dieses verschiedene Verhalten läfst sich nun folgender einfache Nachweis für die Konstitution einer Stickstoffbase gründen. Man schüttelt das zu untersuchende Produkt (es genügen einige Centigramm) mit mäfsig starker Kalilauge und mit Phenylsulfochlorid ($1^1/_2$—2 fache theoretische Menge). Nach 2—3 Minuten langem Schütteln ist die gröfste Menge des Sulfochlorids verschwunden. Man erwärmt nun, bis der Geruch des Chlorids nicht mehr wahrnehmbar ist, wobei man Sorge trägt, dafs die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt. Tertiäre Basen sind nach vollendeter Reaktion unverändert geblieben; sekundäre Basen geben feste oder dickflüssige Phenylsulfonamide, welche in Säuren und Kalilauge unlöslich sind. Primäre Basen dagegen liefern eine völlig klare Lösung, welche beim Versetzen mit Salzsäure das Phenylsulfonamid sofort, meistens in fester, krystallisierter Form, fallen läfst.

Ebenso einfach gestaltet sich die Trennung des Gemenges einer primären, sekundären und tertiären Base. Man behandelt ein solches Gemenge in der eben angegebenen Weise mit Phenylsulfochlorid und Kalilauge. Ist man nicht sicher, beim ersten Male genügend Sulfochlorid zugesetzt zu haben, so wiederholt man die Reaktion, indem man nochmals mit Phenylsulfochlorid und Kalilauge schüttelt. Wenn die vorhandene tertiäre Base mit Wasserdampf flüchtig ist, kann dieselbe nach Vollendung der Reaktion sofort im Dampfstrom übergetrieben werden, nachdem die überschüssige Kalilauge nahezu neutralisiert worden ist.

Im Rückstande trennt man das in Kalilauge unlösliche Phenylsulfonamid der sekundären Base von dem alkalilöslichen Sulfonamid der primären Base durch Filtration und fällt schliefslich das alkalische Filtrat mit Salzsäure.

Wenn die tertiäre Base nicht mit Wasserdampf flüchtig ist, wird das Reaktionsprodukt zunächst mit Äther ausgeschüttelt und in dem ätherischen Extrakte die tertiäre Base von dem Phenylsulfonamid der sekundären Base durch verdünnte Salzsäure getrennt. Die mit Äther extrahierte alkalische Flüssigkeit läfst nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Phenylsulfonamid der primären Base fallen.

Durch Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf 150—160° wird aus den Phenylsulfonamiden unter Bildung von Phenylsulfosäure leicht die ursprüngliche Aminbase regeneriert.

Die Amidosäuren der aromatischen Reihe reagieren nach Hinsberg glatt mit dem Phenylsulfochlorid, aber Diphenylamin und ähnliche schwache Basen reagieren nicht mit dem Chlorid und Kalilauge.

Auch Hedin,[1] der Verbindungen des Sulfochlorids mit aliphatischen Amidosäuren darstellte, verfuhr stets so, dafs er die betreffende Amidosäure in Kalilauge löste und unter Erwärmen und Umschütteln allmählich eine äquivalente Menge von Chlorid abwechselnd mit Kalilauge zusetzte, so dafs die Lösung immer stark alkalisch reagierte. Nachdem alles Chlorid gelöst war, hat er erkalten lassen, wenn nötig filtriert und eine starke Säure zugesetzt.

[1] *B.* 23. 3197.

In den meisten Fällen scheidet sich dann ein reichlicher Niederschlag der Benzolsulfoverbindung ab. Fast alle von ihm erhaltenen Körper sind in Wasser schwer löslich und können daher leicht gereinigt werden. Er hat z. B. so die betreffende Verbindung des Alanins (Amidopropionsäure), Leucins (Amidocapronsäure) u. s. w. dargestellt.

SCHOTTEN und SCHLÖMANN[1] stellten das Benzolsulfopiperidin $C_5H_{10}N.SO_2C_6H_5$ durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid $C_6H_5SO_2Cl$ auf Piperidin ebenfalls in Gegenwart wässeriger Alkalilauge dar. Die Ausbeute an diesem unzersetzt flüchtigen Präparat beträgt 90 % der Theorie.

Toluolsulfochlorid.

HEDIN[2] hat sich auch überzeugt, dafs Toluolparasulfochlorid dem Benzolsulfochlorid entsprechende Verbindungen liefert, womit die Möglichkeit, die Sulfochloridreaktion nach den verschiedensten Richtungen auszubauen, dargelegt ist.

Formylieren.

Der Rest der Ameisensäure kann ebenfalls zum Acylieren dienen, wofür wir schon beim Pyridinverfahren eine Methode kennen lernten.

So kamen FISCHER und HEPP[3] zum Diformyldiamidophenazin durch mehrstündiges Kochen der Base mit konzentrierter Ameisensäure und trockenem ameisensaurem Natrium. Auch im Grofsen[4] wird nach diesem Verfahren gearbeitet.

Schmilzt man nämlich 50 kg salzsauren p-Amidophenoläthyläther mit 20 kg getrocknetem ameisensaurem Natrium und etwa 5 kg Ameisensäure am Rückflufskühler zusammen, und zieht die Schmelze sodann mit siedendem Wasser aus, so krystallisiert hernach aus diesem der entstandene Formylamidophenoläthyläther aus, während alles andere in Lösung bleibt.

Laktylieren.

Wir erfuhren soeben, dafs das Formylderivat des p-Amidophenoläthyläther (dessen Acetylverbindung bekanntlich das Phenacetin ist), wasserlöslich ist, während die früher kennen gelernten Acetyl- und Benzoylderivate im grofsen ganzen alle in Wasser unlöslich sind. Wenn es sich nun um Gewinnung eines Körpers aus einem sonst unentwirrbaren Gemisch, das im Wasser unlöslich ist, handelt, mögen solche wasserlöslichen Acylderivate von ganz besonderem Werte sein. Wie die sich anschliefsenden Mitteilungen lehren, liefert auch die Milchsäure solche Abkömmlinge.

Z. B. erhitzt man zur Herstellung des Laktmethylanilids[5] 16 kg Milchsäureanhydrid mit 22 kg Methylanilin während 5—10 Stunden im offenen Gefäfse auf 180°. Durch die teilweise erkaltete Schmelze wird zur Entfernung

[1] *B.* 24. 3689. — [2] *B.* 23. 3198. — [3] *B.* 23. 842. — [4] *D. R.-P.* 49075.
[5] *D. R.-P.* 70250.

des überschüssigen Methylanilins Wasserdampf geblasen, und das zurück-
bleibende Öl wird in möglichst wenig kochendem Wasser unter Zusatz v
Tierkohle gelöst. Aus dem Filtrat schiefst das Laktmethylanilid

$$CH_3-CH.OH-COOH + C_6H_5-N{<}{}^{H}_{CH_3} = C_6H_5-N{<}{}^{OC-HO.HC-H_3C}_{CH_3} + H$$

in Krystallen an, die leicht in Wasser, Chloroform, Benzol, Alkohol, se
schwer in kaltem Ligroin löslich sind.

Man erhitzt weiter z. B. 10 kg milchsaures p-Phenetidin in einem email-
lierten Kessel allmählich auf 180°, und erhält diese Temperatur unter Um-
rühren so lange, als noch Wasserabspaltung bemerkbar ist. Die auf et
100° erkaltete Masse wird in 200 Liter Wasser eingetragen und bis z
Lösung unter Tierkohlezusatz gekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich d
leicht in heifsem Wasser, heifsem Benzol, Alkohol, schwer in Äther u
Ligroin lösliche Laktparaphenetidid

$$C_6H_4{<}{}^{O.C_2H_5\,(1)}_{NH_2\,(4)} + CH_3-CH.OH-COOH = C_6H_4{<}{}^{O.C_2H_5}_{N{<}{}^{H}_{OC-HO.HC-H_3C}} + H_2O$$

ab.

Zum Laktylparaamidophenol kommt man ebenfalls so, dafs man p-Amido-
phenol und Milchsäure im molekularen Verhältnis[1] auf ca. 170° bis z
beendigten Wasserabspaltung erhitzt, und sodann das Schmelzprodukt unter
Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert.

Allgemeines über die Darstellung diacylierter Verbindungen aus Amiden.

Man fand bis vor nicht langer Zeit in den Lehrbüchern zumeist die
Angabe, dafs bei Einwirkung von Säurechloriden oder Anhydriden auf Anilin
und verwandte Substanzen, nur eines der beiden typischen Wasserstoffatome
durch Säureradikale direkt ersetzbar sei, doch hat KAY[2] im Jahre 1893 ge-
zeigt, dafs das nicht richtig ist.

Zwar entsteht Diacetanilid $C_6H_5.N{<}{}^{C_2H_3O}_{C_2H_3O}$ nicht durch einfaches Kochen
von Acetanilid $C_6H_5.N{<}{}^{H}_{C_2H_3O}$ mit Acetylchlorid. Übergiefst man jedoch in
einem Kolben 30 g Acetanilid mit 30 g Acetylchlorid und erhitzt am Rück-
flufskühler im Ölbad auf 170—180°, so vollzieht sich, unter Entwickelung
von Chlorwasserstoff, die Reaktion in gewünschtem Sinne. Da die Wände
des Kolbens durch die hohe Ölbadtemperatur stark überhitzt sind, sammelt
sich das Acetylchlorid gröfstenteils im Kühlrohr als wieder kondensiert wer-
dende Flüssigkeit an, und das Acetanilid kommt derart fast nur in Berührung
mit den überhitzten Dämpfen des Acetylchlorids. Mit der dann fortschreiten-
den Reaktion verwandelt sich das Acetanilid bald in das niedrig schmelzende
und daher flüssig bleibende Diacetanilid, und nach 3—4 Stunden ist die
Reaktion beendigt. Läfst man zu Acetanilid, das sich im mit Rückflufskühler
versehenen Kolben im stets auf 180° gehaltenen Ölbade befindet, Acetyl-

[1] *D. R.-P.* 90412. — [2] *B.* 26. 2853.

lorid langsam zutropfen, so kann man weit gröſsere Mengen auf einmal **erarbeiten.**

Man rektifiziert hernach im luftverdünnten Raume, wodurch man das **öllig** reine Diacetylanilid als ein unter 13 mm Druck bei 145° siedendes **l** erhält, dessen Schmelzpunkt hernach bei 37° liegt. Ausbeute 20 g aus **0** g Acetanilid.

In gleicher Weise wurden o- und p-Diacettoluid $CH_3.C_6H_4.N<{C_2H_3O \atop C_2H_3O}$ **rgestellt.**

Als 20 g Benzanilid mit 13 g Benzoylchlorid im Ölbade auf 210° er**itzt** wurden, trat Reaktion ein, es entwich salzsaures Gas, und Umkrystalli**ren** des Rückstandes aus Benzol nebst Ligroinzusatz ergab reines Dibenz**ilid** $C_6H_5.N<{C_7H_5O \atop C_7H_5O}$.

Kurze Zeit darauf haben sich auch ULFFERS und JANSON[1] mit dem **ichen** Thema beschäftigt. REMMERS[2] hatte gefunden, daſs Tribromanilin $_6H_2Br_3NH_2$ durch siedendes Essigsäureanhydrid leicht diacetyliert werden **nn.** Da Anilin unter gleichen Umständen nur eine Acetylgruppe aufnimmt, **chten** sie den Grund der Diacetylierbarkeit jenes Amins in der Anwesen**it** der substituierenden Bromatome. Aus ihren Versuchen resultiert, daſs **e** Reaktionsfähigkeit der freien Amine hinsichtlich der Monoacetylierung **nimmt** mit zunehmender Zahl der sauren Substituenten. Dabei wirken die der Orthostellung zur Amingruppe befindlichen Substituenten stärker als **e** Parasubstituenten, und die Reaktionsfähigkeit der nitrierten Amine ist weit **ringer** als die der entsprechenden bromierten Amine.

Weiter fanden sie, daſs die Reaktionsfähigkeit der monoacetylierten **mine** gegen Essigsäureanhydrid meist erheblich geringer als die der freien **mine** ist. Die Reaktionsfähigkeit wird hier gleichfalls durch die Anwesen**eit** saurer Gruppen herabgedrückt, wenn dieselben zur acetylierten Amin**ruppe** in Parastellung stehen. Dagegen erleichtert die Anwesenheit von **uren** Substituenten die Diacetylierung in auffallender Weise. Bromierte und **itrierte** Acetylderivate verhalten sich auch hier analog, in beiden Basenreihen **eagieren** die Orthoderivate bedeutend leichter als die Paraderivate, die nur **rthosubstituierten** leichter als die gleichzeitig ortho- und parasubstituierten. **uch** hier sind die nitrierten Verbindungen durchweg weit schwerer diacety**ierbar** als die entsprechenden bromierten.

Zur Darstellung von Diacetyl-p-Bromanilin $C_6H_4.Br.N<{C_2H_3O \atop C_2H_3O}$ wurden **0 g** Acetyl-p-Bromanilin mit 40 g Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr acht **unden** auf 200—210° erhitzt, und dann 18 Stunden sich selbst überlassen. **ierbei** scheidet sich fast alles unangegriffen gebliebene Ausgangsmaterial **ieder** ab. Das Filtrat wurde dann im Ölbade bei 180° von Essigsäure **d** Anhydrid befreit, und gab nach dem Umkrystallisieren die Diacetyl**rbindung.**

Als sie o-o-p-Tribromanilin drei Stunden mit Essigsäureanhydrid auf 180° **hitzt** hatten, erstarrte der flüssige Rohrinhalt zu einem Krystallbrei von **acetyltribromanilin**

---

[1] *B.* 27. 93. — [2] *B.* 7. 350.

$$C_2H_3O-N-C_2H_3O$$
Br Br
Br

Eine technische Ausnützung des Verfahrens zeigt uns die Überführung von Monoacetyl-p-Phenetidid (Phenacetin) $C_6H_4<^{OH}_{NH.C_2H_3O}$ in Diacetyl-p-Phenetidid $C_6H_4<^{OH}_{N<^{C_2H_3O}_{C_2H_3O}}$ durch BISTRYCKI und ULFFERS.[1] Sie verfuhren dazu so, dafs sie 1 Mol. Phenacetin mit 4 Mol. Essigsäureanhydrid im geschlossenen Gefäfs auf 200° erhitzten. Die erhaltene schwach bräunliche Flüssigkeit wird vom Eisessig und überschüssigem Anhydrid befreit, indem man letztere in einem auf 180° erhitzten Ölbad abdestilliert. Der Rückstand wird in flache Schalen gegossen, mit etwa dem gleichen Volumen Benzol gemischt und eine Nacht an der Luft stehen gelassen. Hierbei verdunstet das Benzol und mit ihm die letzten Reste des Anhydrids, welche, wenn sie nicht entfernt werden, die spätere Krystallisation zu erschweren scheinen. Es hinterbleibt ein dickflüssiges Öl, das bisweilen freiwillig, meist erst in einer Kältemischung nahezu vollständig erstarrt. Diese feste krystallinische Masse wird stark abgeprefst und mit viel Ligroin (Siedepunkt bis 100°) ausgekocht. Dabei schmilzt sie unter dem Ligroin zuerst zu einem Öl, das dann in Lösung geht, unter Hinterlassung geringer Mengen von festem, unverändertem Phenacetin. Die abfiltrierte Ligroinlösung scheidet beim Erkalten zunächst etwas Phenacetin ab, von dem sie abgegossen wird, dann sehr reichlich schon recht reines Diacetphenetidid, das nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol sich als absolut rein erweist. Die Ligroinmutterlaugen liefern beim Abdestillieren weitere, jedoch etwas gelblich gefärbte Mengen von Diacetphenetidid. Die Ausbeute ist gut.

Benzal- und Benzylidenverbindungen.

Die leichte Beweglichkeit des Sauerstoffatoms im Benzaldehyd hat zur Darstellung krystallisierter, hernach wieder leicht spaltbarer Verbindungen von ihm mit Alkoholen und mit Amiden Veranlassung gegeben. Erstere werden als Benzal-, letztere als Benzylidenverbindungen bezeichnet. Der Benzaldehyd kann seinerseits für diesen Zweck auch substituiert sein, ohne dafs das die Reaktion ändert, wofür wir ebenfalls Fälle kennen lernen werden.

Benzalverbindungen.

Die Benzaldehydverbindungen sind ganz besonders zur Reinigung der mehrwertigen Alkohole geeignet. FISCHER[2] hat sie speziell bei der Reindarstellung von zu Zuckern gehörigen, also sechswertigen Alkoholen benutzt. Wenn auch derartige, den lange bekannten Acetalen ähnliche Verbindungen mit Acetaldehyd u. s. w. ebenfalls aus diesen Alkoholen sich bilden, so sind

[1] *D. R.-P.* 75611. — [2] *B.* 27. 1528.

ie mit Benzaldehyd entstehenden doch die praktisch wichtigsten, weil ihre harakteristischen Eigenschaften zur Reindarstellung der Alkohole dienen önnen. Entdeckt hat sie MEUNIER, und sie bilden sich leicht aus den Komponenten in Gegenwart von starker Salz- oder Schwefelsäure, und schei-en sich, da sie im Wasser fast unlöslich sind, aus dem Reaktionsgemisch uf Wasserzusatz aus. Die Anzahl der in einen Alkohol eintretenden Benzal-ruppen steht nicht von vornherein fest, so fixiert Mannit 3, Sorbit 2 von nen u. s. f.

Während der Mannit und Sorbit aus ihrer Lösung in rauchender Salz-ure oder 50 prozentiger Schwefelsäure durch Schütteln mit Benzaldehyd mlich schnell als Benzalverbindungen gefällt werden und dadurch leicht aus mischen mit anderen organischen Substanzen isoliert werden können, liefert r Dulcit unter diesen einfachen Bedingungen kein unlösliches Produkt. Man hält aber den Dibenzaldulcit $C_6H_{10}O_6.(CH-C_6H_5)_2$, wenn man das Wasser nz vermeidet und trockne Salzsäure als wasserentziehendes Mittel benutzt. dem Zwecke erhitzt man 4 g sehr fein gepulverten Dulcit mit 7 g Benz-lehyd auf dem Wasserbade, bis der gröfste Teil gelöst ist und leitet dann ter allmählicher Abkühlung gasförmige Salzsäure ein, bis klare Lösung olgt und völlige Sättigung bei Zimmertemperatur eingetreten ist. Nach hrstündigem Stehen wird die Salzsäure im Vakuum über Ätznatron und kalk verdunstet, wobei die Masse durch Abscheidung des Dibenzaldulcits starrt. Nach dem Waschen mit Äther kann dieses Produkt direkt aus lkohol umkrystallisiert werden.

Ganz leicht erhält man wiederum den Dibenzalerythrit $C_4H_6O_4.(CH-C_6H_5)_2$, nn man 1 Tl. Erythrit in 3 Tl. Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.19 ler 50 prozentiger Schwefelsäure löst und mit 2 Tl. Benzaldehyd kräftig rchschüttelt. Nach kurzer Zeit erstarrt das Gemisch durch Ausscheidung er krystallinischen Benzalverbindung. Das Produkt wird nach einiger Zeit it Wasser verdünnt, filtriert, dann sorgfältig mit Wasser bis zur Entfernung er Säure gewaschen und schliefslich aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. ie Ausbeute ist sehr gut.

Durch Oxydation des Dulcits stellte er den zugehörigen sechswertigen lkohol dar, der in Form eines Sirups erhalten wurde. Um nun den lkohol rein zu erhalten, führte er ihn ebenfalls in die Benzalverbindung ber. Zu dem Zweck wurde der Sirup in der doppelten Menge 50 prozentiger chwefelsäure gelöst, dann die gleiche Menge Bittermandelöl zugefügt und rch häufiges kräftiges Schütteln mit der wässrigen Flüssigkeit möglichst mischt. Nach einigen Stunden beginnt in der Regel die Krystallisation der nzalverbindung, zuweilen erfolgt dieselbe viel langsamer. Das Produkt wird ch 1—2 Tagen filtriert und mit Wasser und Äther gewaschen. Die Aus-ute ist gering, sie beträgt nur 2—3 % des angewandten Dulcits.

Die Verbindung ist in Wasser und Äther fast unlöslich. Am besten rd sie aus heifsem Alkohol umkrystallisiert, worin sie auch noch recht wer löslich ist und aus welchem sie beim Erkalten in feinen farblosen deln ausfällt.

Um nun aus ihr den sechswertigen Alkohol, den Hexit, zu gewinnen, rde sie mit der 50 fachen Menge 5 prozentiger Schwefelsäure und der chen Menge Alkohol zur Beschleunigung des Prozesses am Rückflufskühler kocht, bis klare Lösung erfolgte. Bei 1 g Substanz dauerte die Operation

ungefähr 1 Stunde. Aus der Lösung wurde zunächst die Schwefelsäure d[urch] Barythydrat und der Überschufs des letzteren durch Kohlensäure gef[ällt] dann das Filtrat verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol a[uf]genommen.

Beim abermaligen Verdampfen blieb der reine Hexit als farbloser, s[üß] schmeckender Sirup zurück, welcher in Wasser und Alkohol sehr leicht, i[n] Äther dagegen sehr schwer löslich ist. Nach zweimonatlichem Stehen ü[ber] Schwefelsäure begann derselbe Krystalle abzuscheiden und erstarrte dann b[eim] Umrühren in kurzer Zeit fast vollkommen.

Wir sehen also, die Wiederzerlegung der Benzalverbindungen erfolg[t] durch verdünnte Schwefelsäure, in deren Gegenwart sie das Molekül Wa[sser] wieder aufnehmen, dessen Austritt aus den beiden Komponenten in Gegen[-]wart von konzentrierter Säure zu ihrer Gewinnung führt. Diese Wiederzerlegung durch verdünnte Säure ist für Benzalverbindungen allgemein brauchbar.

Die ebenfalls mittelst Benzaldehyd leicht gewinnbaren Benzale der ein[-]facheren Alkohole, wie z. B. des dreiwertigen Glycerins, sind nicht charakte[-]ristisch für die betreffenden Alkohole.

Benzylidenverbindungen.

(Nitrobenzylidenverbindungen. Oxymethoxybenzyliden-verbindungen.)

Als ZAUNSCHIRM[1] Benzaldehyd mit einer wässerigen konzentrierten Lösung von Methylamin mischte, bekam er

$$C_6H_5-CHO + H_2N.CH_3 = C_6H_5.CH{=}N.CH_3 + H_2O$$

Benzylidenmethylamin als eine bei 180° siedende Flüssigkeit.

Durch Reduktion von Nitrosoantipyrin (siehe dessen Darstellung später im Buche) erhält man das Amidoantipyrin. Seine Abscheidung[2] aus dem Reduktionsgemisch erfolgt am besten so, dafs man die essigsaure alkoholisch wässerige, Zinkstaub enthaltende Flüssigkeit in eine Lösung hineinfiltriert, die aus 48 Teilen Benzaldehyd in 200 Teilen verdünnter Essigsäure (50 prozentig) und der nötigen Menge (ca. 20 Teilen) Alkohol besteht. Zur Vollendung der alsbald beginnenden Abscheidung des Additionsprodukts wird noch einige Zeit stehen gelassen und dann der entstandene Krystallbrei abgesaugt. Zur Entfernung des nicht verbrauchten Bittermandelöls wird darauf zunächst mit 50 prozentigem Alkohol gewaschen, und dann zur Lösung von mitauskrystallisiertem Zinkacetat mit essigsäurehaltigem Wasser angerührt und mit Wasser zinkfrei gewaschen. Nach dem Trocknen wird aus heifsem Alkohol umkrystallisiert. Das Benzylidenamidoantipyrin wird von verdünnter Salzsäure leicht unter Abspaltung von Benzaldehyd gelöst, worauf man durch Ausschütteln mit Äther den Benzaldehyd in diesen überführt, während die wässerige Lösung das salzsaure Salz des Amidoantipyrins enthält.

Da sich Amidophenoläther nicht direkt darstellen lassen, mufste man früher, um zu ihnen zu kommen, Nitrophenoläther reducieren. Weit besser

[1] *Ann.* 245. 282. — [2] *D. R.-P.* 71 261.

abeuten erhält man aber und weit bequemer kommt man zu ihnen, wenn an folgendes Verfahren einschlägt.[1] Man löst z. B. 14,5 kg salzsaures Amidophenol in 100 Liter Wasser, und versetzt mit 13,6 kg essigsaurem atrium (wodurch die Salzsäure als Chlornatrium gebunden wird) und 10,6 kg enzaldehyd unter stetem Rühren. Quantitativ bildet sich Benzylidenamidohenol, von dem sich ein wenig in der freien Essigsäure löst, weshalb man iese vor dem Abfiltrieren abstumpft. Zur Äthylierung des Benzylidenamidohenols $C_6H_5.CH{=}N.C_6H_4.OH$, die leicht erfolgt, erhitzt man sodann 12 kg er Verbindung mit 10 kg 95prozentigem Alkohol, 6,8 kg Bromäthyl und 8 kg NaOH von 35,6 $^0/_0$ in einem Autoklaven 3 Stunden auf 100°. Die thylierung ist nunmehr vollständig, und Mineralsäuren zersetzen die Verndung sofort in Benzaldehyd und Phenetidin $C_6H_4{<}{}^{NH_2}_{O.C_2H_5}$.

Weil[2] hat darauf hingewiesen, dafs die leichte Oxydierbarkeit des enzaldehyds zur Benzoesäure es angebracht erscheinen läfst, im Laboratorium aber ein weniger leicht oxydierbares nahestehendes Derivat desselben zu beitzen. Als solches empfiehlt er besonders den p-Nitrobenzaldehyd. So susndierte er 2 g Rosanilin in 30 ccm Alkohol, gab 3,5 g p-Nitrobenzaldehyd i und kochte 5—6 Stunden am Rückflufskühler. Durch passendes Umkrystallisieren der braunroten Krusten, die sich an den Wänden ausgeschieden atten, kam er zum Dinitrodibenzylidenrosanilin, indem also 2 Nitrobenzdehydreste sich hierbei mit den Amidogruppen vereinigt hatten.

Aber auch weit komplizierter substituierte Derivate des Benzaldehyds, B. der Oxymethoxybenzaldehyd, das Vanillin,[3] sind brauchbar.

So kommt man zu seiner Verbindung mit dem Phenetidin

$$C_6H_3{\begin{array}{l}/OCH_3\\-OH\\\backslash CHO\end{array}} + C_6H_4{<}{}^{O.C_2H_5}_{NH_2} = C_6H_3{\begin{array}{l}/OCH_3\\-OH\\\backslash CH{=}N.C_6H_4.O.C_2H_5\end{array}} + H_2O,$$

enn man 10 kg Vanillin und 9 kg p-Phenetidin in 20 kg Alkohol löst, den Alkohol abdestilliert, und den Rückstand, welcher aus Vanillinparaphenetidin esteht, aus einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Benzol-Petroläther, umrystallisiert. Da der Körper eine freie Hydroxylgruppe besitzt, löst er sich in Alkalien mit gelber Farbe. Aber er besitzt auch noch vom Phenetidin her asische Eigenschaften, und bildet z. B. ein gut krystallisierendes Sulfat.

Weitere Angaben über Benzylidenverbindungen finden wir im Kapitel Nitrieren".

Säuren und Dinitrochlorbenzol.

Im vorangehenden haben wir Methoden kennen gelernt, welche sich im grofsen ganzen mit dem Ersatz des Wasserstoffs von alkoholischen Hydroxylgruppen oder von Amidoverbindungen behufs Überführung in leicht wieder spaltbare Verbindungen beschäftigen. Bei Säuren pflegt man sich, wenn es sich für ihre Reinigung nötig erweist, mit Salzen zu helfen. Aber auch hier kann man die grofse Krystallisationsfähigkeit der aromatischen Derivate derselben heranziehen, indem man z. B. auf ihre Natriumsalze Dinitrochlorbenzol

---

[1] *D. R.-P.* 69006. — [2] *B.* 28. 208. — [3] *D. R.-P.* 96842.

wirken läfst. Bekanntlich ist, wie schon erwähnt wurde, im Dinitrochlorbenzol das Chloratom, obgleich es am Ring sitzt, infolge der beiden neben ihm vorhandenen Nitrogruppen mindestens ebenso beweglich, wie das Chlor in Körpern der aliphatischen Reihe.

So identifizierte WERNER[1] eine Methylbenzhydroximsäure in der Art, dafs er 0,5 g von ihr in absolutem Alkohol löste, 0,06 g Natrium zugab und dazu 0,7 g Dinitrochlorbenzol in ebenfalls alkoholischer Lösung fügte. Sofort schied sich der Dinitrophenylester der Säure ab, der mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin u. s. w.

Wir haben im vorausgehenden bereits die Reaktionsfähigkeit der Aldehyd- und Ketongruppe gegenüber der Amidgruppe ausführlich hervorgehoben. Dort diente uns namentlich Benzaldehyd zur Reindarstellung von Amiden in Form ihrer Benzylidenverbindungen.

Im umgekehrten Sinne eignen sich nun manche Derivate des Ammoniaks zur Reindarstellung von Aldehyden und Ketonen. Dieses ist deshalb von ganz besonderer Wichtigkeit, weil gerade Aldehyde und Ketone sehr oft nur auf diesem Wege aus Gemischen abscheidbar sind, indem ihre Neigung zum Krystallisieren eine besonders geringe ist.

Das Ammoniak selbst führt bei seiner Einwirkung auf sehr viele Aldehyde und Ketone zu harzigen, also für unsere Zwecke unbrauchbaren Verbindungen. **Wie so oft zeigt sich auch hier, dafs das Anfangsglied einer Reihe für manchen Zweck nicht brauchbar ist, für den schon die nächststehenden Derivate Verwendung finden können.** So ist bereits das hydroxylierte Ammoniak, das Hydroxylamin, vortrefflich geeignet, und man benutzt hauptsächlich

$NH_2—OH$ Hydroxylamin,
$NH_2—CO—NH—NH_2$ Semikarbazid,
$NH_2—C(NH)—NH—NH_2$ Amidoguanidin,
$NH_2—NH—C_6H_5$ Phenylhydrazin.

Dazu kommt, dafs kein Grund vorliegt, nicht an Stelle von Phenylhydrazin, z. B. Bromphenylhydrazin zu nehmen, falls ersteres nicht recht zum Ziele führt. Ja, man wird auch Phenylhydrazinsulfosäure nehmen können, und so den betreffenden Aldehyd bezw. das Keton in ein saures Derivat überführen, das man dann aus dem Gemisch der vorliegenden Substanzen mit Alkali auszuziehen vermag. Kurzum, wir sehen, der Spielraum ist auch hier sehr grofs.

Hydroxylaminderivate. Oxime.

VICTOR MEYER,[2] der die Einwirkung des Hydroxylamins auf Ketone zuerst beobachtet hat, an die sich später die auf Aldehyde schlofs, vermischte zur Darstellung des Acetonoxims eine wässerige Lösung von Hydroxylamin (salzsaures Hydroxylamin mit genau der äquivalenten Menge 10prozentiger Sodalösung versetzt) mit Aceton, und

---

[1] *B.* 29. 1151. u. 1156. — [2] *B.* 15. (1882). 1324.

$$\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!CO + NH_2O = H_2O + \frac{CH_3}{CH_3}\!>\!C{=}NOH$$

berliefs das Gemenge sich selbst, worauf nach 24 Stunden der Geruch des ıcetons verschwunden war. Extrahiert man jetzt mit Äther, so hinterläfst ieser nach dem Verdunsten harte, äufserst flüchtige Krystalle, die getrocknet eines Acetoxim, wie die Verbindung abgekürzt genannt wird, sind.

Kolb[1] stellte das Oxim des Phenylacetons, welches letztere er sich urch Destillation aus Phenylessigsäure und essigsaurem Calcium bereitete, o dar, dafs er eine Lösung von 10,6 g trocknem Natriumkarbonat mit einer ösung von 13,9 g salzsaurem Hydroxylamin in wenig Wasser mischte, und ierzu 26,8 g Phenylaceton, in Alkohol gelöst, gab. Die Mischung mufs klar leiben, sonst fehlt es an Alkohol. Wenn aber das Verhältnis von Wasser nd Alkohol richtig gewählt ist, krystallisiert nach einiger Zeit das Natriumlz des Oxims in langen weifsen Nadeln aus, die an der Luft jedoch sehr ald zerfliefsen.

In Wasser gelöst schieden sie auf Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure ıs freie Oxim als Flüssigkeit ab

$$\frac{C_6H_5-CH_2}{CH_3}\!>\!CO + NOH_3 = \frac{C_6H_5-CH_2}{CH_3}\!>\!C{=}NOH + H_2O.$$

ie von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit wurde zur Gewinnung des och reichlich darin vorhandenen Oxims mit Salzsäure neutralisiert und dann ıit Äther ausgeschüttelt. Nach dessen Abdestillieren blieb eine braunrote lüssigkeit zurück. (Versuche, das Oxim in saurer Lösung zu reduzieren, ihrten zur Spaltung in Keton und Hydroxylamin, siehe später im Abchnitt „Reduktion".)

Schiff[2] kam zum Oxim des Acetessigesters, dessen Darstellung vorher ergeblich versucht war, indem er Anilin als Base zum Binden der Salziure des Hydroxylamins benutzte. Dazu verfuhr er so, dafs er ein äquiolekulares Gemisch von Acetessigester und Anilin mit einer konzentrierten ässerigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat zusammengab, worauf soleich unter Erwärmung Lösung eintrat. Schüttelt man nach dem Erkalten ie Lösung mit Äther aus, so hinterläfst dieser ein Öl, welches bald erstarrt, ährend die wässerige Abscheidung salzsaures Anilin enthält. Das erstarrende t das Acetessigesteroxim $CH_3.C(NOH).CH_2.COOC_2H_5$.

Schunck und Marchlewski[3] erhitzten, um zum Dioxim des Naphthazarins

OH C:NHO
HO
C:NHO

kommen, dieses in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und igen Tropfen Salzsäure im Einschlufsrohr auf ca. 170°. Der Röhreninhalt d mit wässeriger Natronlauge übersättigt, wobei das Dioxim in Lösung ıt, filtriert, und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Die erhaltene Fällung d aus Alkohol umkrystallisiert.

---

[1] *Ann.* 291. 285. — [2] *B.* 28. 2731. — [3] *B.* 27. 3464.

Sollen wasserunlösliche Säuren oximiert werden, so wird man sie in Form ihrer Natriumsalze in Lösung bringen. Auf diese Art verfuhr z. B. MYLIUS[1] bei der Dehydrocholsäure. Bringt man zu einer Lösung von dehydrocholsaurem Natrium salzsaures Hydroxylamin, so wird infolge der sauren Reaktion des letzteren die organische Säure gefällt. Es bedarf eines der eingeführten Menge der Chlorwasserstoffsäure des Hydroxylamins entsprechenden Quantums Natronlauge, um wieder eine Lösung zu erhalten, in der nun freies Hydroxylamin vorhanden ist. Läfst man die so erhaltene Lösung 1 Tag lang in der Kälte stehen, oder erwärmt sie kurze Zeit auf 50—60°, so trübt sie sich durch Ausscheidung einer krystallisierten Substanz, die im Gegensatz zur Dehydrocholsäure in verdünnter Salzsäure löslich ist. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man sie rein. Sie ist das nach der Gleichung

$$C_{24}H_{34}O_5 + 3NH_3O = C_{24}H_{34}O_2.(NOH)_3 + 3H_2O$$

entstandene Trialdoxim der Dehydrocholsäure.

Semikarbazidderivate. Semikarbazone.

(Semioxamazid.)

Bei seinen „Ortsbestimmungen in der Terpenreihe" kommt BAEYER[2] im Jahre 1894 auch ausführlich auf die Frage der Identifizierung einander so nahe stehender Ketone, wie sie in dieser Reihe erhalten werden, zu sprechen, und sei es gestattet, die Anschauungen dieses grofsen Forschers in dieser Angelegenheit hier wörtlich wiederzugeben.

Ein Punkt von allgemeinem Interesse betrifft die Methoden zur Untersuchung derartiger Ketone. Die Möglichkeit ihrer Reindarstellung und Identifizierung beruht in den meisten Fällen auf der Herstellung krystallisierter Derivate. Als solcher hat man sich in dieser Gruppe hauptsächlich der Oxime bedient, da die Phenylhydrazone meist nur schwierig krystallisieren und auch sehr leicht zersetzlich sind. In einigen Fällen läfst auch das Hydroxylamin im Stich, da z. B. das Oxim des Carons flüssig und das Oxim des Carveols nach WALLACH nur teilweise zum Krystallisieren zu bringen ist. Auch aus dem Thujon konnte bisher kein festes Derivat erhalten werden.

Auch das Hydrazin ist, wie BAEYER sich überzeugte, für den vorliegenden Zweck nicht brauchbar, wohl aber gewisse Derivate desselben, namentlich das Semikarbazid und das Amidoguanidin. **Wie beim Ammoniak ist also auch hier das Anfangsglied der Reihe das Hydrazin ungeeignet.** Die beiden genannten Körper, auf deren Anwendung er durch den Rat des Professor THIELE kam, gestatteten alle in Frage kommenden Ketone mit gröfster Leichtigkeit in krystallisierende Verbindungen überzuführen. Namentlich bietet das Semikarbazid ausgezeichnete Dienste, da die Verbindungen desselben sehr schön krystallisieren, grofse Verschiedenheit und einen hinlänglich scharfen Schmelzpunkt zeigen.

Sollte eine Semikarbazidverbindung nicht zum Krystallisieren zu bringen sein, so bleibt dann immer noch übrig, die pikrinsaure Amidoguanidinverbindung darzustellen, welche zwar nicht so ausgeprägte Eigenschaften be-

---

[1] *B.* 19. 2007. — [2] *B.* 27. 1918.

[...]t, wie ein Semikarbazidderivat, dafür aber eine eminente Krystallisations[...]igkeit.

H_2N-NH_2 (Hydrazin.) $H_2N-C(=O)-NH_2$ (Harnstoff) $H_2N-C(=O)-NH-NH_2$ (Semikarbazid) $H_2N-C(=NH)-NH-NH_2$ (Amidoguanidin)

Nach THIELE[1] stellt man die Semikarbazidverbindungen der Ketone so [...]r, dafs man das salzsaure Semikarbazid in wenig Wasser löst, mit einer [...]tsprechenden Menge von alkoholischem Kaliumacetat und dem betreffenden [...]eton versetzt, und dann Alkohol und Wasser bis zur völligen Lösung hin[...]setzt. Die Dauer der Reaktion ist sehr verschieden, und schwankt, wie [...]im Hydroxylamin, zwischen einigen Minuten und 4—5 Tagen. Das Ende [...]r Operation wird daran erkannt, dafs Wasser eine völlig krystallisierende [...]ubstanz ausscheidet. Bisweilen vergehen indes auch Stunden bis zum Fest[...]erden des ausgeschiedenen Öls.

Die Konstitution der Semikarbazidverbindungen entspricht folgendem [S]chema

H CH₃ / C / C C=O / C C / C / H C₃H₇

Keton

H CH₃ / C / C C:N.NH.CO.NH₂ / C C / C / H C₃H₇

Semikarbazon (Semikarbazid des Ketons)

Sie sind weder basisch noch sauer, und werden durch Kochen mit ver[...]ünnten Säuren leicht wieder in die Komponenten zerlegt.

Auch ZELINSKY[2] wählte bei seiner Untersuchung cyklischer Ketone, weil [H]ydroxylamin nicht mit allen von ihnen krystallisierbare Oxime liefert, statt [...]essen die Verbindungen dieser Ketone mit dem Semikarbazid. Die Bildung [...]er zahlreich in dieser Klasse von ihm dargestellten Semikarbazone, wie z. B. [...]es Ketohexamethylens, des $\alpha\alpha$-Dimethylketopentamethylens, des $\alpha\alpha$-Diäthyl[...]ketohexamethylens u. s. f. erfolgte aufserordentlich leicht bei Einwirkung [...]wässeriger Lösungen von Semikarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat (wodurch [a]lso das Semikarbazid in der Lösung in essigsaures Salz übergeführt wird) [a]uf die Ketone bei gewöhnlicher Temperatur. Er vermied jede Erwärmung [u]nd arbeitete unter Ausschlufs von Alkohol etwa folgender Art:

20 g Semikarbazidchlorhydrat und 20 g Kaliumacetat wurden in Wasser gelöst. Dieses Reagens erwies sich ihm am geeignetsten. Es wurde in etwas überwiegendem Quantum zu der entsprechenden Menge des Ketons gebracht. Beim Schütteln begann alsdann in der Kälte Abscheidung der im Wasser schwerlöslichen Semikarbazone.

In Fällen, wo, wie beim $\alpha\alpha$-Diäthylketopentamethylen, eine solche nicht sofort erfolgte, genügte der Zusatz einiger Tropfen acetonfreien Methylalkohols, um die alsbaldige Ausscheidung einzuleiten. Die erhaltenen Verbindungen

[1] *B.* 27. 1918. — [2] *B.* 30. 1541.

wurden größtenteils aus Methylalkohol umkrystallisiert und waren sod
analysenrein.

TIEMANN[1] wies dann darauf hin, daß die bei der Wechselwirkung v
Semikarbazid mit Aldehyden und Ketonen entstehenden Semikarbazone w
meist vortrefflich krystallisierende Verbindungen sind. Sie dürfen nach i
aber trotzdem für die Zwecke des chemischen Nachweises nur mit Vorsicht v
wendet werden, weil ein und derselbe Aldehyd bezw. ein und dasselbe Ket
oft mehrere isomere, verschieden krystallisierende und verschieden schmelzende
Semikarbazone liefert. Er hat dies an den Semikarbazonen so komplizierter
Körper wie des Citrals und des Pseudojonons ausführlich nachgewiesen.

Von den verschiedenen Semikarbazonen, in denen das Semikarbazon
ein und desselben Aldehyds oder Ketons auftritt, sind nach ihm für den
analytischen Nachweis nur diejenigen von Interesse, welche sich unter sch
gekennzeichneten Versuchsbedingungen darstellen und unschwer isolieren lassen.

TIEMANN und KRÜGER[2] hatten bei ihren Bemühungen die Riechstoff
Jonon und Iron, welche beide Ketone sind, in Kunst- und Naturprodukten
also im künstlichen und natürlichen Veilchenöl, selbst in kleinen Mengen
nachweisen zu können, gefunden, daß hierzu besonders ihre Verbindungen
mit Semikarbazid und Bromphenylhydrazin (siehe dort) geeignet sind.

Das Jononsemikarbazon $C_{13}H_{20}:N.NH.CO.CH_2$ läßt sich am leichtesten
aus Jonon und schwefelsaurem Semikarbazid bereiten. Das letztere Salz e
hält man, indem man Hydrazinsulfat in wässeriger Lösung mit Soda neutra
lisiert, Kaliumcyanat in geringem Überschusse zufügt, nach 12 Stunden m
etwas Schwefelsäure ansäuert, von dem ausgeschiedenen Hydrazodicarbonamid
$NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$ abfiltriert, das Filtrat vorsichtig alkalisch macht
mit Aceton schüttelt und das auskrystallisierte Acetonsemikarbazon in alko
holischer Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und da
dabei ausfallende schwefelsaure Semikarbazid mit Alkohol auswäscht. Die
Bildung des Jononsemikarbazons erfolgt glatt in Eisessiglösung. Behufs Dar
stellung der genannten Verbindung trägt man gepulvertes Semikarbazid in
Eisessig ein, welcher die äquivalente Menge Natriumacetat gelöst enthält. Man
läßt das Gemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, damit schwefel-
saures Semikarbazid und Natriumacetat sich völlig zu Natriumsulfat und
essigsaurem Semikarbazid umsetzen, fügt sodann die Jonon enthaltende Flüssig-
keit hinzu und überläßt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst,
um eine vollständige Umwandlung des vorhandenen Jonons in Jononsemi-
karbazon zu bewirken. Das mit viel Wasser versetzte Reaktionsgemisch wird
ausgeäthert und die Ätherschicht durch Schütteln mit Sodalösung von Essig-
säure befreit. Den Ätherrückstand behandelt man mit Ligroin, um vorhandene
Verunreinigungen zu entfernen, und krystallisiert das so gereinigte Jonon-
semikarbazon aus Benzol unter Zusatz von Ligroin um.

Weiter erhielt TIEMANN[3] das d-Kampfersemikarbazon $C_{10}H_{16}:N.NH.CO.$
NH_2, indem er 12 g Semikarbazonchlorhydrat und 15 g Natriumacetat in
20 ccm Wasser löste und damit die Auflösung von 15 g d-Kampfer in 20 ccm
Eisessig vermischte. Eine eintretende Trübung wird durch gelindes Erwärmen
oder Zusatz von etwas Eisessig beseitigt. Beim Erkalten scheidet sich das
Semikarbazon in weißen Nadeln aus, der Rest wird durch Wasser gefällt.

[1] *B.* 31. 1736. — [2] *B.* 28. 1754. — [3] *B.* 28. 2192.

MARCHLEWSKI[1] erhitzte Isatin in essigsaurer Lösung mit der berechneten Menge salzsauren Semikarbazids und essigsauren Natriums kurze Zeit zum Sieden. Die ursprünglich rotbraune Lösung wird bald hellgelb und nach dem Erkalten und Wasserzusatz scheidet sich das Semikarbazid in Nadeln ab, die noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Auf demselben Wege liefern Chlorisatin und Nitroisatin ihre Semikarbazidverbindungen.

Semioxamazid.

Die Beobachtung, dafs ein und derselbe Aldehyd bezw. ein und dasselbe Keton mehrere isomere Semikarbazone liefern können, hatten vor TIEMANN schon KERP und UNGER[2] gemacht. Zur Vermeidung dieses Übelstandes haben sie ein anderes Hydrazinderivat aufzufinden gesucht, welches diesen Übelstand womöglich nicht zeigt, und haben durch Einwirkung von Hydrazin auf Oxamäthan eine Verbindung von der Konstitution

$$\begin{array}{l} CO-NH-NH_2 \\ | \\ CO-NH_2 \end{array}$$

dargestellt, welche sie Semioxamazid nennen. Wie man sieht, ist diese Substanz das gemischte Amidhydrazid der Oxalsäure, wie das Semikarbazid das gemischte Amidhydrazid der Kohlensäure ist.

Das Semioxamazid ist leicht folgender Art zu erhalten: Man bereitet sich zunächst eine wässerig alkoholische Hydrazinlösung, indem man auf 9 g Ätzkali in 100 g Wasser 10 g feingepulvertes Hydrazinsulfat einträgt, und nach dessen Auflösung etwa das gleiche Volum Alkohol zufügt. Das Filtrat vom abgeschiedenen Kaliumsulfat wird nun mit 9 g Oxamethan versetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Oxamethan in Lösung gegangen ist. Dieser Punkt ist etwa in einer Stunde erreicht, worauf man erkalten läfst. Der sich abscheidende Krystallbrei wird hernach aus siedendem Wasser umkrystallisiert.

Die Untersuchung der Einwirkung des Semioxamazids hat nun gezeigt, dafs es nur mit Aldehyden zuverlässig reagiert, indem Ketone durchaus ungleichartig reagieren, so dafs seine Verbindungen mit letzteren hier nicht in Betracht kommen.

Mit den Aldehyden aber reagiert das Semioxamazid unter den gleichen Bedingungen und mit der gleichen Leichtigkeit wie das Semikarbazid. Die entstehenden Kondensationsprodukte sind im Wasser unlöslich und werden bereitet, indem man zu der wässerigen Lösung des Hydrazids die Aldehyde in äquimolekularen Mengen hinzufügt und umschüttelt. Da das Semioxamazid in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, so verwendet man zweckmäfsig eine etwa 30° warme gesättigte Lösung. Benzaldehyd liefert so eine schwammige Masse, die nach dem Trocknen vorzüglich sublimiert, aber in fast allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Zimmtaldehyd liefert ebenfalls ein in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver von vorzüglichem Sublimationsvermögen. Die Verbindung mit dem Salicylaldehyd kann aus heifsem Alkohol umkrystallisiert werden, ebenso die des Citrals.

---

[1] *B.* 29. 1034. — [2] *B.* 30. 585.

Amidoguanidinderivate.

Also auch Amidoguanidin $NH_2-C(=NH)-NH-NH_2$ ist ein für Ald[e]
und Ketone geeignetes Reagenz, und von den Pikraten der Amidogua[nidin]
derivate der Ketone hörten wir bereits. Nach THIELE[1] stellt man sie
also noch besser als die Semikarbazone in krystallisiertem Zustande z[u er]
halten sind (siehe S. 250), so dar, dafs man salzsaures Amidoguanidin
wenig Wasser und einer Spur Salzsäure in Lösung bringt, das Keton und
die zur Lösung notwendige Menge von Alkohol zufügt. Nach kurzem K[ochen]
ist die Reaktion beendet. Man setzt Wasser und Natronlauge hinzu
extrahiert die flüssige Base mit Äther. Das nach dem Verjagen des Ä[thers]
hinterbleibende Öl wird in heifsem Wasser suspendiert, und mit einer w[äss]
rigen Pikrinsäurelösung versetzt, welche das Pikrat als einen körnig-kr[ystal]
linischen Niederschlag abscheidet. Der Niederschlag wird endlich je nac[h]
Löslichkeit aus verdünntem oder konzentriertem Alkohol umkrystallisiert.
Pikrate aus der Gruppe der Terpenketone krystallisieren in Nadeln oder [Blätt]
chen, welche in Alkohol sehr verschiedene Löslichkeit zeigen.

Da also Amidoguanidin mit Aldehyden nach der Gleichung

$$H_2N-HN=C-NH-NH_2 + O=C<{}^H_R = H_2N-HN=C-NH-N=C<{}^H_R + [H_2O]$$

reagiert, liefs es WOLFF[2] auch auf Zucker, in denen eine Aldehydgrupp[e an]
zunehmen war, einwirken. Das Amidoguanidin gelangte hierbei als Ch[lorid,]
Nitrat, Sulfat und Acetat zur Verwendung. Am schönsten krystallisier[te die]
nach der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 + CN_4H_6.HCl = C_7H_{16}N_4O_5.HCl + H_2O$$

erhaltene Verbindung das Dextroseamidoguanidinchlorid.

Die Darstellung geschah in folgender Weise: 18 g Dextrose wurd[e in]
einer Schale auf dem Wasserbade mit 100 ccm 96 prozentigem Alkohol
so viel Wasser übergossen, dafs etwa die Hälfte in Lösung ging, dann [unter]
Umrühren die entsprechende Menge, nämlich 11.05 g Amidoguanidinchl[orid]
fein gepulvert hinzugegeben. Schnell löste sich alles auf, worauf sogleic[h das]
Wasserbad entfernt wurde. Der nach 24 Stunden abgeschiedene Kry[stall]
kuchen wurde mit 96 prozentigem Alkohol etwas gewaschen, und dann d[urch]
Umkrystallisieren aus ihm rein erhalten.

Phenylhydrazin (Hydrazone).
(Bromphenylhydrazin. Parahydrazinodiphenyl.)

Das Phenylhydrazin ist von EMIL FISCHER im Jahre 1883 als Re[agens]
auf Aldehyde und Ketone eingeführt worden. Er selbst hat mit ihm j[m]
Laufe der Zeit die glänzendsten Erfolge erzielt, indem die Verbindunge[n, die]
es mit Zuckern, die doch entweder eine Aldehyd- oder eine Ketongruppe

[1] *B.* 27. 1919. — [2] *B.* 27. 971.

lten, eingeht, ihm als Brücke zu der für die organische Chemie so denk-
irdigen Traubenzuckersynthese dienten.

In seiner[1] Mitteilung über die Brauchbarkeit des Phenylhydrazins im
gegebenen Falle äufsert er sich folgendermafsen: „Je gröfser die Anzahl
r organischen Verbindungen wird, um so schwieriger ist es, mit den Eigen-
haften der einzelnen so vertraut zu werden, dafs man dieselben leicht
eder erkennen kann. Um so wertvoller sind andererseits die Mittel, welche
n analytischen Nachweis einer gröfseren Anzahl von Körpern auf bequeme
eise ermöglichen. Ein derartiges Reagens ist in neuerer Zeit durch die
ntersuchungen von V. Meyer (1881) das Hydroxylamin für die grofse
asse der Ketone und Aldehyde geworden."

Für den gleichen Zweck hat Fischer also kurz danach (1883) das
enylhydrazin vorgeschlagen, und die Brauchbarkeit des Reagenz alsbald
ber untersucht und gefunden, dafs dasselbe in vielen Fällen wegen der
ichtigkeit der Handhabung für die Erkennung und Unterscheidung der ein-
nen Ketone und Aldehyde dem Hydroxylamin vorzuziehen ist.

Die Vereinigung des Phenylhydrazins mit den Ketonen und Aldehyden
folgt am leichtesten in schwach essigsaurer Lösung. Er benutzte deshalb
ie Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, welche mit einem Überschufs
n essigsaurem Natrium versetzt ist. Bei den meisten Aldehyden und Ke-
nen, selbst wenn sie in Wasser schwer löslich sind, kann man in wässeriger
ösung arbeiten. Man löst dazu das salzsaure Phenylhydrazin nebst dem
nderthalbfachen Gewicht an krystallinischem Natriumacetat in 8—10 Tl.
Vasser. Ein Teil Behzaldehyd in 2000 Tl. Wasser giebt mit der Lösung
sofort einen weifsen Niederschlag, der sich aus Alkohol umkrystallisieren läfst.
chüttelt man Benzilydenaceton mit einem Überschufs der Phenylhydrazin-
lsung in gelinder Wärme, so verwandelt es sich nach kurzer Zeit in Benzil-
denacetonphenylhydrazon

$$\begin{matrix}C_6H_5-CH=CH\\ CH_3\end{matrix}\!>C=N-NH-C_6H_5.$$

In einer Lösung von 1 Tl. Brenztraubensäure $CO<\begin{matrix}CH_3\\ COOH\end{matrix}$ in 1000 Tl.
Vasser erhält man sogleich einen Niederschlag von Brenztraubensäurephenyl-
ydrazon $C_6H_5-NH-N=C<\begin{matrix}CH_3\\ COOH\end{matrix}$, der aus Wasser oder Alkohol um-
rystallisiert werden kann.

Weiter giebt er an, dafs, wenn man 1 Tl. reine Dextrose mit 2 Tl. salz-
aurem Phenylhydrazin, 3 Tl. essigsaurem Natrium und 20 Tl. Wasser auf
em Wasserbade erhitzt, nach 10—15 Minuten die Abscheidung von feinen
elben Nadeln beginnt, deren Menge rasch zunimmt. Nach anderthalbstün-
igem Erhitzen betrug die Menge des Niederschlags 85—90 % der angewandten
Dextrose. Das gleiche Produkt erhält man aus dem Traubenzucker des
Handels oder dem Invertzucker. Die Verbindung ist in Wasser fast unlös-
ch, von siedendem Alkohol wird sie dagegen ziemlich leicht aufgenommen.
ie Analyse ergiebt, dafs die Bildung der Substanz nach der empirischen
leichung

$$C_6H_{12}O_6 + 2NH_2.NH.C_6H_5 = C_{18}H_{22}N_4O_4 + 2H_2O + H_2$$

[1] *B.* 17. 572.

erfolgt. Über den Verbleib der beiden Wasserstoffatome kann ich nichts Bestimmtes angeben, sagt FISCHER an dieser Stelle,[1] von der aus die Synthese des Traubenzuckers ihren Ursprung nahm. Die Art und Weise der Einwirkung des zweiten Moleküls Phenylhydrazin auf den Zucker ist auch eine höchst komplizierte, die nicht in diesen Abschnitt gehört. Wir haben es hier ja immer nur mit nahestehenden, leicht wieder in ihre Komponenten spaltbaren Verbindungen zu thun.

ALEXANDER[2] führte, als die Analyse des Terephtalyldiaminoaldehyds keine recht stimmenden Zahlen gab, ihn ins Hydrazon

$$C_6H_4<\begin{array}{l}CO-NH-CH_2-CH=N-NH-C_6H_5\\CO-NH-CH_2-CH=N-NH-C_6H_5\end{array}$$

über, indem er seine verdünnte salzsaure Lösung mit überschüssigem Natriumacetat und essigsaurem Phenylhydrazin versetzte, worauf es in gelben Flocken ausfiel, die er aus Alkohol umkrystallisierte. Diese Krystalle gaben nun bei der Analyse die erwarteten Zahlen.

Ebenso erfolgreich kann man auch manchesmal in Gegenwart von freiem Eisessig arbeiten. So stellte MYLIUS[3] das Phenylhydrazinderivat der Biliansäure auf dem Wege dar, daſs er die beiden Komponenten in Eisessiglösung einige Minuten lang erwärmte. Sehr bald scheiden sich Krystalle aus, die sich durch die Analyse als das Diphenylhydrazon der Säure erwiesen.

$$C_{19}H_{31}\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\\CO\\CO\end{cases} + 2H_2N.NH.C_6H_5 = C_{19}H_{31}\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\\C:N.NH.C_6H_5\\C:N.NH.C_6H_5\end{cases} + 2H_2O.$$

Man kann aber auch freies Phenylhydrazin direkt auf den Aldehyd oder das Keton wirken lassen. So erhielt KOLB[4] das Hydrazon des Phenylacetons durch zweistündiges Kochen von 13.4 g Phenylaceton, 10.8 g Phenylhydrazin und 40 g Alkohol als eine in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Substanz, die aus Eisessig in Blättchen krystallisiert, beim Trocknen aber Zersetzung erleidet.

Ja auch Lösungsmittel sind nicht immer nötig, denn als BAEYER[5] Carvol mit der berechneten Menge von Phenylhydrazin vermischte, erstarrte die Flüssigkeit über Nacht zu einem festen Krystallkuchen. Dadurch unterscheidet sich nun, um derartiges nebenbei hier als Beispiel anzuführen, das Carvol durchaus vom Eucarvol. Denn bringt man dieses mit Phenylhydrazin zusammen, so scheiden sich erst nach einigen Tagen Wassertropfen ab, nach einer Woche ist wohl die Flüssigkeit dickflüssig geworden, setzt aber auch jetzt keine Krystalle ab. Hier sehen wir so recht, wie die Phenylhydrazone ein leichtes Unterscheiden einander sehr ähnlicher Verbindungen gestatten.

CIAMICIAN und SILBER[6] erhitzten Protocotoin, welches sich mit Hydroxylamin nicht zu verbinden scheint, zum Nachweise der in ihm vorhandenen Ketongruppe ebenfalls direkt mit Phenylhydrazin, nachdem sich die Bindung in essigsaurer Lösung nur schwer vollziehen wollte. Sie erhitzten die Komponenten im Metallbade, wo die geschmolzene Masse unter Wasserabgabe

[1] *B.* 17. 580. — [2] *B.* 27. 3104. — [3] *B.* 20. 1985. — [4] *Ann.* 291. 265.
[5] *B.* 27. 813. — [6] *B.* 24. 2985.

farblos wird. Sie wurde sodann in Essigsäure gelöst, und beim Ein-
n dieser Lösung in Wasser fiel das Hydrazon aus, das aus Alkohol
ystallisiert wurde.

Bromphenylhydrazin.

Die Verwendung von p-Bromphenylhydrazin mag in manchen Fällen der
'henylhydrazins vorzuziehen sein.

Jonon-p-Bromphenylhydrazon $C_{13}H_{20}=N-\overset{(1)}{N}H-C_6H_4.\overset{(4)}{Br}$ scheidet sich nach wenigen Minuten als krystallinischer weifser bezw. hellgelber Nieder-
; ab, wenn man nach Tiemann und Krüger[1] zu einer kalt bereiteten
sung von p-Bromphenylhydrazin in so viel Eisessig, dafs bei dem Ver-
n der Lösung mit dem gleichen bis doppelten Volum Wasser p-Brom-
lhydrazin nicht mehr auskrystallisiert, bei Zimmertemperatur Jonon bezw.
nit Eisessig gemischte Jononlösung fügt. Die Anwesenheit überschüssigen
mphenylhydrazins begünstigt die schnelle Bildung des Hydrazons. Wenn
rüfung stark verdünnter bezw. verunreinigter Jononlösungen nach 10 bis
inuten die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlags nicht er-
ruft man denselben durch tropfenweisen Zusatz von Wasser hervor.

Ferner erhält man nach Tiemann[2] d-Kampfer-p-Bromphenylhydrazon
$_{16}=N-NH-C_6H_4.Br$, wenn man die Auflösung molekularer Mengen
Kampfer und p-Bromphenylhydrazin in starker Essigsäure 24 Stunden
selbst überläfst. Man verdünnt mit Wasser, extrahiert mit Äther, ent-
t die ätherische Lösung mittels Soda, und behandelt das beim Ver-
fen des Äthers zurückbleibende Öl mit wenig Wasser und Wasserdampf.
i geht das unangegriffen gebliebene Bromphenylhydrazin in Lösung,
end der nicht umgewandelte Kampfer überdestilliert. Das p-Bromphenyl-
zon des Kampfers erstarrt hernach beim Erkalten, und wird aus Alkohol
ystallisiert.

p-Hydrazinodiphenyl.

Fischer[3] hat auch p-Hydrazinodiphenyl $C_{12}H_9-NH-NH_2$ durch
ler als Ersatzmittel für das Phenylhydrazin untersuchen lassen. Man
nt zu ihm, indem man 10 g salzsaures p-Amidodiphenyl in 80 ccm
er und 30 ccm Salzsäure (spezifisches Gewicht 1.19) suspendiert und in
auf 0° abgekühlte Gemisch allmählich die berechnete Menge Natrium-
t in wässeriger Lösung giebt. Die hierbei entstehende klare hellgelbe
ng wird langsam in eine gekühlte Mischung von 40 g käuflichem Zinn-
rür und 40 g rauchender Salzsäure eingegossen.

$$C_6H_5-C_6H_4-NH_2.HCl + NO_2H = C_6H_5-C_6H_4-N{=}N-Cl + 2H_2O$$

$$C_6H_5-C_6H_4-N{=}N-Cl + 4H = C_6H_5-C_6H_4-NH-NH_2.HCl.$$

[1] B. 28. 1756. — [2] B. 28. 2191. — [3] B. 27. 3106.

Das alsbald krystallinisch ausfallende Hydrochlorat des Hydrazins wird nach einer Stunde filtriert, mit Alkali zersetzt und die Base ausgeäthert. Sie bleibt beim Verdampfen als hellgelbe Krystallmasse zurück. Ausbeute etwa 70 der Theorie. Dieselbe wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert und bildet farblose glänzende Blättchen, welche bei 135—136° schmelzen.

Löst man die Base in Essigsäureanhydrid, so entsteht sofort Acet-hydrazinodiphenyl $C_{12}H_9.NH.NH.C_2H_3O$. Mit Aceton erhält man direkt oder in eisessigsaurer Lösung das aus Alkohol leicht krystallisierende Aceton-hydrazinodiphenyl $C_{12}H_9.NH.N:C(CH_3)_2$. Benzaldehyd liefert Benzyliden-hydrazinodiphenyl $C_{12}H_9.NH.N:CH.C_6H_5$. Auch mit Zuckern erhält man schwerlösliche Verbindungen, die aber nur geringe Neigung zum Krystallisieren zeigen, und so für ihre Erkennung und Isolierung nicht brauchbar sind.

Nahestehende Derivate von Kohlenwasserstoffen und Phenolen mit Pikrinsäure u. s. w.

Wir haben im vorangehenden Methoden kennen gelernt, die sich hauptsächlich auf die Überführung von Alkoholen (im weitesten Sinne), Aldehyden, Ketonen, Amiden u. s. w. in nahestehende gut krystallisierende Derivate beziehen.

Zu ähnlichen, also Reinigungs- und Identifizierungszwecken können auch die gut krystallisierenden Verbindungen, welche manche aromatischen Kohlenwasserstoffe, sowie Phenole mit Pikrinsäure, Dinitrochlorbenzol, Trinitrochlorbenzol und ähnlichen Nitroverbindungen eingehen, dienen.

Pikrinsäure.

Küster[1] hat im Jahre 1894 gezeigt, wie die lange bekannten Verbindungen zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Pikrinsäure, ja auch zwischen Phenolen und ihr, geradezu quantitativ entstehen, wenn man folgender Art verfährt. Digeriert man Naphtalin, Acenaphten, Chrysen, α- oder β-Naphtol oder dergleichen mit einer gemessenen Menge einer bei Zimmertemperatur nahezu gesättigten Pikrinsäurelösung, deren Gehalt man durch Titration festgestellt hat, auf dem Wasserbade, so verschwindet allmählich die fragliche Substanz, und an ihrer Stelle scheidet sich die äquivalente Menge der molekularen Pikrinsäureverbindung ab, entweder sofort oder auch erst beim Abkühlen, aber fast immer so gut wie quantitativ. Um Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade zu verhindern, arbeitet man, wie es im Abschnitt „Bäder" (S. 19) angegeben ist. Durch Titration eines aliquoten Teils des Filtrats bestimmt man sodann die Menge der verbrauchten Pikrinsäure. Sie ist früher[2] mit $^1/_{10}$ normal Barythydrat und Phenolphtalein als Indikator titriert worden. Küster hat aber gefunden, daß der Farbumschlag von bräunlichgelb in Grün, wenn man Lakmoïd als Indikator verwendet, noch viel augenfälliger ist.

Erhitzt man Naphtalin in der angegebenen Weise mit Pikrinsäurelösung, so schmilzt es, und bald beginnen sich sowohl in der wässerigen Flüssigkeit

---

[1] *B.* 27. 1101. — [2] *Ch.-Z.* 1888. R. 210.

die auch besonders in den Tropfen der geschmolzenen Substanz die intensiv gelben Nadeln der molekularen Pikrinsäureverbindung abzuscheiden. Nach einigen Stunden ist das Naphtalin gänzlich verschwunden. Mit Acenaphten, das man nicht in zu groben Krystallen anwenden darf, weil es bei 100° noch nicht schmilzt, erhält man die Verbindung auf gleiche Weise. Phenanthren liefert sie aber selbst bei tagelangem Erhitzen nicht. Die Verbindung mit dem α-Naphtol erfolgt sehr rasch, sie scheidet sich jedoch erst beim Erkalten in Nadeln aus, die mit dem β-Naphtol ist noch wasserlöslicher.

Auch GOEDICKE[1] hat gefunden, daſs Phenole und Ketone, und zwar auch in ihren halogensubstituierten Abkömmlingen zum weitaus gröſsten Teil mit Pikrinsäure meist gut krystallisierte Derivate geben, wenn man sie in wenig 0prozentigem Alkohol löst und mit einer heiſsgesättigten Lösung von Pikrinsäure in gleich starkem Alkohol vermischt. Er stellte solche Verbindungen vom gewöhnlichen Phenol, Kresol, Guajacol, Dimethylpyrogallol, Acetophenon u. s. w. her. Pyrogallol und Phloroglucin gaben solche Verbindungen aber nicht.

Styphninsäure.

Wie mit Pikrinsäure verbinden sich die Kohlenwasserstoffe auch mit Styphninsäure Trinitrobioxybenzol. So beschreiben NÖLTING und SALIS[2] die Verbindung mit dem Naphtalin $C_{10}H_8.C_6H.(NO_2)_3(OH)_2$ als aus Aceton in gelben Nadeln krystallisierend.

So wie die Pikrinsäure und Styphninsäure, die man von den Kohlenwasserstoffen durch Zugabe von Ammoniak wieder trennt, verbinden sich also weiter auch Dinitrobenzol, Trinitrobenzol u. s. w. mit ihnen. So erhielt LEPP[3] durch Vermischen von Naphtalin und Dinitrobenzol in Benzollösung das m-Dinitrobenzolnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_4(NO_2)_2$, das sich aber in alkoholischer Lösung nicht bildet.

Wir finden im vorangehenden Abschnitt die Darstellung folgender Verbindungen:

Acetanilid S. 232. 233.
Acetonhydrazinodiphenyl S. 258.
Acetoxim S. 249.
Acetylamidoessigsäure S. 238.
Acetylanthranilsäure S. 233.
Acetyläpfelsäureanilid S. 234.
Acetyldextroseamidoguanidin S. 231.
Acetyldimethylamidobenzoësäure S. 231.
Acetyleugenol S. 223.
Acetylhydrazinodiphenyl S. 258.
Acetylindigoweiſs S. 228.
Acetylisatin S. 229.
Acetylnaphtol S. 225.
Acetylnitranilid S. 233.
Acetylresorcin S. 230. 233.
Acetylsulfanilsaures Natrium S. 232.
Acetyltoluid S. 232.
Acetylzucker S. 231.
Amidoguanidinderivate der Ketone S. 254.
Amidoguanidinchloride der Zucker S. 254.

Benzoësäureäthylester S. 235.
Benzoesäurephenylester S. 226.
Benzolsulfonamide S. 240.
Benzolsulfonamidopropionsäure S. 241.
Benzolsulfonamidokapronsäure S. 241.
Benzolsulfonpiperidin S. 241.
Benzoylacetessigester S. 236.
Benzoylamidoessigester S. 239.
Benzoylamidovaleriansäure S. 237.
Benzoylanilid (Benzanilid) S. 226.
Benzoylbenzidin S. 238.
Benzoylcyanid (aus Blausäure) S. 226.

[1] B. 26. 3042. — [2] *B.* 15. 1563. — [3] *Ann.* 215. 379.

Benzoyldekahydrochinolin S. 237.
Benzoyleugenol S. 225.
Benzoyllupeol S. 239.
Benzoylmorpholin S. 236.
Benzoylnaphtol S. 225.
Benzoylnicotin S. 237.
Benzoyloxyanthrachinolin S. 237.
Benzoylphloroglucinmethylester S. 237.
Benzoylpiperidin S. 235.
Benzoylpyridinchlorid S. 222. 224.
Benzoylpyrogallol S. 225.
Benzoylzucker (aus Harn) S. 235.
BenzylidenacetonS.221.255.
Benzylidenamidoantipyrin S. 246.
Benzylidenamidophenol S. 247.
Benzylidenhydrazinodiphenyl S. 258.
Benzylidenmethylamin S. 246.
Bromacetyläthoxycymidin S. 234.
Bromphenylhydrazon des Jonons S. 257.
Bromphenylhydrazon des Kampfers S. 257.

Diacetylanilid S. 243.
Diacetylbromanilid S. 243.
Diacetyldioxyhydrobenzoesäure S. 234.
Diacetylhydrochinon S.229.
Diacetyliriyenin S. 229.
Diacetylphenetidid S. 244.
Diacetylsaffranin S. 228.
Diacetyltartranilid S. 230.
Diacetyltoluid S. 243.
Diacetyltribromanilid S. 243.
Diacetylresorcin S. 233.
Dibenzalsorbit S. 245.
Dibenzalerythrit S. 245.
Dibenzoylacetessigester S. 236.
Dibenzoylaceton S. 227.
Dibenzoylacetylmethan S. 236.
Dibenzoylanilid S. 243.
Dibenzoylbenzidin S. 238.
Dibenzoyldiacetylaceton S. 227.
Dibenzoylglykogen S. 235.
Dibenzoylmannit S. 225.
Dibenzoylphenylphenylenguanidin S. 239.
Dibenzoylpyrogallol S. 225.
Dibenzoyltetrahydrodimethylphenmiazin S. 239.
Diformyldiamidophenazin S. 241.
Dinitrobenzolnaphtalin S. 259.
Dinitrodibenzylidenrosanilin S. 247.
Dinitrochlorbenzol S. 218. 248.
Dioxim des Naphtazarins S. 249.

Formylamidophenoläthyläther S. 241.
Formyleugenol S. 225.

Hexabenzoylmannit S. 235.
Hydrazon d. Benzaldehyds S. 255.
Hydrazon d. Benzylidenacetons S. 255.
Hydrazon d. Biliansäure S. 256.
Hydrazon d. Brenztraubensäure S. 255.
Hydrazon d. Carons S.250.
Hydrazon d. Phenylacetons S. 256.
Hydrazon d. Phtalyldiamidoaldehyds S. 256.
Hydrazon d. Protocotoins S. 256.
Hydrazon d. Zuckerarten S. 255.

Laktylamidophenol S. 242.
Laktylmethylanilid S. 241.
Laktylphenetidid S. 242.

Methylbenzhydroximsäuredinitrophenylester S. 248.

Natriumbenzoylaceton S. 236.
Nitrobenzoyltrichloräthylester S. 238.

Osazon der Zuckerarten S. 255.
Oxim des Acetessigesters S. 249.
Oxim des Acetons S. 249.
Oxim des Phenylacetons S. 249.

Pentabenzoyldextrose S. 235.
Pentabenzoylmannit S.235.
Pikrinsäureverbindu Acetophenons S. 2
Pikrinsäureverbindu Chrysens S. 258.
Pikrinsäureverbindu Guajakols S. 259.
Pikrinsäureverbindu Naphtalins S. 25
Pikrinsäureverbindu Naphtols S. 259.
Pikrinsäureverbindu Phenols S. 259.
Propionylnaphtol S.

Säurecyanide durch ren v. Blausäure
Semikarbazid des S. 252.
Semikarbazid des S. 253.
Semikarbazid des S. 252.
Semikarbazid des Ka S. 252.
Semikarbazid des Ke methylens S. 251.
Semikarbazid des I jonons S. 252.
Semioxamazid des aldehyds S. 253.
Semioxamazid des S. 253.
Semioxamazid des aldehyds S. 253.
Semioxamazid des aldehyds S. 253.
Styphninsäureverbin Naphtalins S. 25

Tetracetylpyrogallolb S. 228.
Tetracetyltartranilid
Tetrabenzoylerythrit
Tetrabenzoyltrauben S. 235.
Triacetylchinasäure
Triacetylchinid S. 2
Triacetyloxyhydroch S. 229.
Triacetylpyrogallol
Triacetyltartranilid
Trialdoxim der D cholsäure S. 250.
Tribenzalmannit S.
Tribenzoylglycerin 224. 235.
Tribenzoylpyrogallol

Valerylnaphtol S. 2
Vanillinphenetidin

Alkali-Schmelzen.

pparate zur Ausführung von Schmelzen.
lgemeines über den Verlauf des Schmelzprozesses.
ydations- und Reduktionswirkungen in der Schmelze.
erwendung von Lauge an Stelle festen Alkalis.
kali- und Ätznatronwirkungen.
rtielles Verschmelzen.
erschmelzen von Amidosäuren.
erschmelzen von Nitroverbindungen.
erschmelzen halogensubstituierter Verbindungen.
irkung der Fäulnis.)

Das Verschmelzen von Substanzen mit Alkali ist eine häufig schon in hen Zeiten mit organischen Substanzen, z. B. Harzen, vorgenommene peration, die aus ihnen bestimmte wohlcharakterisierte Spaltungsprodukte zu winnen gestattet. Zum Beispiel erhielten HLASIWETZ und HABERMANN[1] aus m Gentisin Gentisinsäure, Phloroglucin und Essigsäure nach der Gleichung

$$\underset{\text{Gentisin}}{2C_{14}H_{10}H_5} + O_2 + 4H_2O = \underset{\text{Gentisinsäure}}{2C_6H_6O_3} + \underset{\text{Phloroglucin}}{2C_7H_6O_4} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2}.$$

lkalischmelzen würden aber niemals zu ihrer gegenwärtigen Bedeutung ge-mmen sein, wenn sie auf derartige Fälle beschränkt geblieben wären. as zuerst ihren Wert offenbarte, war die mit ihrer Hilfe gebotene Möglich-it, in der aromatischen Reihe für Wasserstoffatome, die direkt am Ringe sen, die Hydroxylgruppe einzuführen.

Man ersetzt dazu bekanntlich zuerst das betreffende Wasserstoffatom rch die Sulfogruppe und verschmilzt die so erhaltene Sulfosäure bezw. ihr liumsalz mit Kalihydrat. Im einfachsten Falle, bei der Überführung des nzols in Phenol, verläuft die Reaktion nach der Gleichung

$$C_6H_5-SO_3K + KOH = C_6H_5-OH + K_2SO_3.$$

e Sulfogruppe wird also als schwefligsaures Kalium wieder abgespalten. ieviel Zeit bis zur Entdeckung einer so wichtigen und heute so einfach er-einenden Reaktion vergehen konnte, ersehen wir daraus, daſs MITSCHER-H die Benzolsulfosäure im Jahre 1834 bereits darstellte, daſs dieser ihr ergang in Phenol aber erst 1867 aufgefunden wurde. WÜRTZ und DUSART[2] bachteten ihn damals und zwar fast gleichzeitig mit KEKULÉ,[3] welch terer in ihm sehr bald eine so gut wie quantitativ verlaufende Reaktion allgemeinstem Werte erkannte.

In der aliphatischen Reihe kann man bekanntlich Halogenatome einfach mittelst feuchten Silberoxyds oder auf einigen sonstigen Wegen, wie auf n Umwege über essigsaures Silbers, durch Hydroxyl ersetzen. Diesen ergang giebt es in der aromatischen Reihe nur in Ausnahmefällen. Für wöhnlich sind direkt am Ringe sitzende Halogenatome so festgebunden, daſs sich mit den für die Überführung in der aliphatischen Reihe brauchbaren

[1] *J. B.* 1874. 901. — [2] *Cr.* 64. 749. — [3] *Z. Ch.* 1867. 300.

Reagentien überhaupt nicht umsetzen. Chlorbenzol ist also durch fe
Silbersalz u. s. w. unangreifbar. Die Ausnahmefälle sind die, wo Na
gruppen die Beweglichkeit der Halogenatome am Ringe beeinflussen.
mentlich Nitrogruppen haben in der Beziehung einen grofsen Einflufs.
wir doch im vorangehenden Abschnitt, S. 247, wie Dinitrochlorbenzol
schwerer sein Chlor austauscht, als wir es vom Chloräthyl z. B. gewöhn
Später hat sich dann gezeigt, dafs Alkalischmelzen auch noch z
anderen Zwecken als dieser Einführung von Hydroxyl verwendbar sin
zu merkwürdigen Synthesen herangezogen werden können. Die mark
von ihnen ist gegenwärtig wohl die Synthese des Indigos auf diesem

Schmelzapparate.

Früher wurden Alkalischmelzen fast nur in Silbertiegeln über
Flamme ausgeführt. Weit besser arbeitet man aber nach LIEBERMA
Nickelschalen, denn diese sind, wie er gefunden hat, ganz besonders g
für geeignet. Behufs Erhitzung sind sie federnd in den aufgebogene
eines kupfernen Bades eingesetzt. Ein Rohrstutzen im Deckel die
Einsetzen eines Kühlrohrs. Das Bad kann mit hochsiedenden Sub
wie Naphtalin, Anthracen, Anthrachinon und anderen beschickt u
Schmelze hierdurch bei der Siedetemperatur dieser Verbindungen au
werden. Anthrachinonsulfosäure verschmolz sich mit Kali leicht bei d
peratur des siedenden Naphtalins. Anthracensulfosäure verschmolz n
Dampfe dieses Kohlenwasserstoffs, wohl aber sehr gut im Anthracen
Siedendes Anthrachinon wird man nur in extremen Fällen als Wärn
zu benutzen genötigt sein.

Sind die zu verschmelzenden Körper wasserlöslich, so verfährt m
art, dafs man sie in möglichst wenig davon löst und das Kali und e

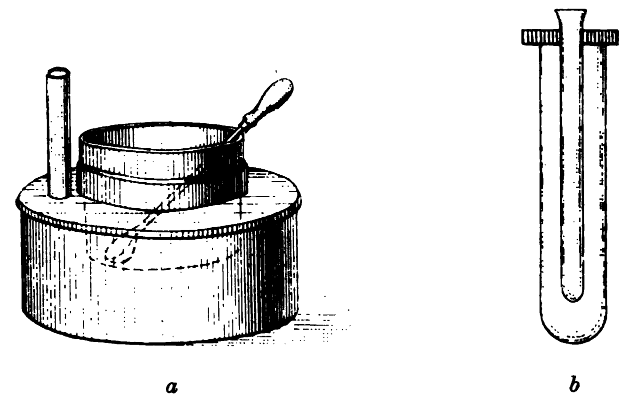


Fig. 107. Apparate für Kalischmelzen: *a* aus Metall, *b* aus Glas.

noch etwas Wasser zugiebt, bis sich das Ganze ordentlich vermische
Man verwendet an Alkali bis zum 15 fachen des Gewichts der
schmelzenden Substanz.

[1] *B.* 21. 2528.

Verfasser bedient sich für gewöhnlich eines gläsernen Apparats.
Ein gröfseres Reagensglas von ca. 3,3 cm Durchmesser und 30 cm Länge
ird mittels eines flachen, auf den Rand aufgelegten Korkes in einen weiteren
lasmantel aus Jenenser Glas von der gleichen Form, aber 4.5 cm Durch-
esser und 35 cm Länge, hineingehängt. In dem äufseren Mantel werden
örper von bekanntem Siedepunkt erhitzt, womit die Temperatur der Schmelze
tgestellt ist. Selbst bei 250° wird das innere Glas vom verflüssigten Alkali
rchaus nicht angegriffen, und da man im Apparate ca. 100 g auf einmal
rarbeiten, die Vorgänge im Innern genau beobachten, auch die entweichen-
n Gase auffangen kann, ist das Verfahren handlicher, als das Arbeiten in
enen Silber- oder Nickelgefäfsen, solange es sich nicht um die Bewältigung
och gröfserer Substanzmengen in einer Charge handelt. Der äufsere Mantel
is Jenenser Glas ist sehr lange haltbar. Der Nachteil des Apparats be-
eht darin, dafs man in ihm nicht so kräftig wie im Metallapparat rühren
nn, und Rühren ist für Alkalischmelzen stets vorteilhaft.

Allgemeines über den Verlauf des Prozesses.

Wir wollen in den folgenden Unterabteilungen zuerst den theoretischen
erlauf des Schmelzprozesses ausführlicher verfolgen. Er ist manchmal recht
mpliziert, indem neben einer oxydierenden Wirkung, die eintreten kann,
er nicht eintreten mufs, zugleich eine Wasserstoffentwickelung hergeht, deren
seitigung durch Oxydationsmittel möglich, aber hinwiederum bei sehr wider-
andsfähigen Körpern nicht nötig ist.

Widerstandsfähig genug gegenüber diesem Wasserstoff in statu nascendi,
r hier bei hoher Temperatur zur Geltung kommt, sind jedoch eigentlich im
ofsen ganzen nur die direkten Abkömmlinge des Benzols. Der Benzolring
t ja auch nach allen anderen Methoden aufserordentlich viel schwerer
ydrierbar, als der Doppelring des Naphtalins, der Dreiring des Anthracens
. s. w. Die leichtere Hydrierbarkeit macht sich bei letzteren hier wie auch
1 sonstigen Fällen um so mehr geltend, je stärker sie substituiert sind.

Will man die oxydierende Wirkung der Schmelze möglichst hintanhalten,
o thut man gut, ihr Eisenfeile, vielleicht auch Zinkstaub zuzusetzen.

Daran wollen wir Mitteilungen über die verschiedene Wirkungsweise
on mehr oder weniger konzentriertem sowie überhaupt von Ätzkali und
Ätznatron schliefsen. Dem Verfasser will es gut scheinen, im allgemeinen
m Laboratorium lieber Ätzkali zu verwenden, während die Technik das
billigere Ätznatron vorziehen mufs. Ein Zusatz von Kalk als Lockerungs-
mittel für die Schmelzen ist auch manchesmal ins Auge zu fassen.

Die passendste Schmelztemperatur wird für jeden Spezialfall besonders
festgestellt werden müssen, wenn auch analoge Fälle Anhaltspunkte geben.

Von besonderem Werte ist die Möglichkeit des partiellen Verschmel-
ens von Sulfogruppen, also der Ersatz der einen oder zweier durch
Hydroxyl, während die andere bezw. die dritte unangegriffen bleibt. Dabei
ommt auch hier wieder sehr das Verhalten von der Sulfogruppe benach-
arten Gruppen, namentlich Amidogruppen und von benachbarten Halogenen
Betracht. Werden wir doch sehen, dafs in Amidosulfosäuren unter be-
mmten Bedingungen sogar Amidogruppen durch Hydroxyl ersetzt werden,

während Sulfogruppen unangegriffen bleiben, und dafs sich dem ganz entsprechend die Chlornaphtalinsulfosäure verhält.

Stets wird, das sei wiederholt, die Ausbeute der Schmelze durch gutes Rühren und die dadurch erzielte völlige mechanische Durchdringung der Substanzen während des Schmelzprozesses auf das günstigste beeinflufst.

Oxydations- und Reduktionswirkung in der Schmelze.

In der Alkalischmelze läuft also neben den anderen Vorgängen, wenn die Temperatur genügend hoch wird, stets eine Oxydation unter gleichzeitiger Wasserstoffentwickelung her, die ihren Ursprung in der Zerlegung von Wasser in H_2 und O hat. Schon Varrentrapp[1] fand, dafs Ölsäure nach folgender Gleichung in der Kalischmelze Palmitinsäure und Essigsäure liefert

$$C_{17}H_{33}-COOH + 2KOH = C_{15}H_{31}-COOK + CH_3-COOK + H_2.$$

Dieses Verfahren ist sogar eine Zeit lang technisch verwertet worden, um aus der flüssigen Ölsäure die zur Kerzenfabrikation brauchbare Palmitinsäure zu gewinnen.

Ein weiteres und sehr bekannt gewordenes Beispiel der Oxydationswirkung der Schmelze ist das Entstehen von Bioxyanthrachinon $C_{14}H_6O_2<^{OH}_{OH}$, das ja doch das Alizarin, aus Antrachinonmonosulfosäure $C_{14}H_7O_2-SO_3H$ auf diesem Wege. Der Verlauf der Reaktion ist also hier

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_3-SO_3H + 2NaOH = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2(OH)_2 + Na_2SO_3 + H_2$$

ein solcher, dafs gleichzeitig mit der Oxydationswirkung der Schmelze in ihr Wasserstoff disponibel wird. Dieser wird nun in statu nascendi den Dreiring angreifen, und einen Teil des entstandenen Bioxyanthrachinons in Hydroderivate oder wohl auch wieder in Antrachinon überführen.

Es war daher von einschneidender Bedeutung für diese Industrie, als Koch in einer rheinischen Farbenfabrik fand, dafs der Zusatz oxydierender Agentien zur Schmelze diese Reduktionswirkung zu beseitigen vermag. Das beste derartige Mittel ist das Kaliumchlorat. Die Ausbeute an Alizarin aus der Anthrachinonmonosulfosäure steigert sich dadurch bis fast zur theoretischen

$$3\,C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_3-SO_3Na + 9NaOH + 2KClO_3$$

$$= 3\,C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_2(ONa)_2 + 3Na_2SO_4 + 2KCl + 6H_2O.$$

[1] *Ann.* 35. 196.

'auer der Schmelze beträgt in der Technik, wo sie bei 160—170° nach e von etwas Wasser unter Rühren ausgeführt wird, $2^1/_2$—3 Tage.

ind die in der Schmelze vorhandenen Stoffe durch diesen Wasserstoff tu nascendi so gut wie unangreifbar, so werden, wie leicht verständlich iter passenden Bedingungen auch ohne Zusatz oxydierender Mittel vor- ie Ausbeuten erhalten. So fand DEGENER,[1] dafs, wenn man benzol- ures Kalium $C_6H_5SO_3K$ mit 6KOH eine Stunde auf 252° erhitzt, die ute an Phenol 96% der Theorie erreicht.

chmilzt man aber Phenol als solches statt mit Kalihydrat mit Na- drat bei hoher Temperatur, so vermag es der Oxydationswirkung, also in Gegenwart von Kaliumhydroxyd, wie die Ausbeute des DE- schen Verfahrens beweist, bei diesem Prozess während seines Verlaufes m Schlusse durchaus widersteht, nicht Stand zu halten. Schmilzt man h nach BARTH und SCHREDER[2] Phenol mit der sechsfachen Menge mhydroxyds, so bemerkt man, dafs das gebildete Phenolnatrium lange uch bei ziemlich hoher Temperatur als ölige Schicht auf dem ge- lzenen Alkali schwimmt. Nach und nach beginnt ein leichtes Schäumen ch entwickelndem Wasserstoffgas, welches bald stärker wird und unter färbung die Schmelze in eine feinblasige homogene Masse verwandelt. em dieses Stadium einige Zeit gedauert hat, und der Schaum ein- en beginnt, entfernt man das Feuer. Die erkaltete Schmelze trägt man dünnte Schwefelsäure ein und trennt die sich ausscheidenden Massen Filtration. Das Filtrat wird mit Äther ausgeschüttelt und aus diesem 20% des angewendeten Phenols $C_6H_5—OH$ an Trioxybenzol $C_6H_3\langle{}^{OH}_{OH}_{OH}$ Hauptsache nach Phloroglucin) erhalten. Der Erfolg dieser Schmelze also die starke Oxydationswirkung.

Gelegentlich werden auch statt der Natrium- oder Kaliumsalze Calcium- mit Alkali verschmolzen. So löste WEBER[3] das Calciumsalz einer htalindisulfosäure in einem ziemlich geräumigen Kolben in möglichst Wasser, versetzte mit der $2^1/_2$fachen Menge an Ätznatron, erhitzte bad und steigerte die Temperatur auf 290—300° unter häufigem Rühren. e er während der Zeit Wasserstoffgas durch den Kolben, so blieb die ganz weifs und lieferte ohne weiteres reines Dioxynaphtalin.

Auch Bleisalze lassen sich mit Kalihydrat erfolgreich verschmelzen.

Im Abschnitt „Lösungsmittel" im ersten Teile des Buches (S. 135) haben lie TIEMANN-REIMERsche Aldehydsynthese aus Phenol, Chloroform und onlauge ausführlich kennen gelernt. Nimmt man in ihr an Stelle des ols eine Phenolkarbonsäure, z. B. Salicylsäure, so erhält man sogleich Aldehydsäure

$$C_6H_4\langle{}^{OH}_{COOH} + CHCl_3 + 4NaOH = C_6H_3\langle{}^{OH\ (1)}_{COONa\ (2)}_{CHO\ (4)} + 3NaCl + 3H_2O,$$

bei auch hier der Aldehydrest CHO entweder in die p- oder o-Stellung m Phenolhydroxyl tritt. Die Oxydation dieses Aldehydrestes nun zur

[1] *J. pr. Ch.* 2. 20. 300. — [2] *B.* 12. 418. — [3] *B.* 14. 2206.

Karboxylgruppe, und damit die Überführung der Aldehydosalicylsäure in Oxy-isophtalsäure $C_6H_3\begin{cases}OH & (1)\\ COOH & (2)\\ COOH & (4)\end{cases}$ erfolgt nach TIEMANN und REIMER[1] am besten und nahezu quantitativ auf dem Wege des Verschmelzens mit Alkali. Sie verwendeten auf 1 Teil der Orthoaldehydosalicylsäure 10—15 Teile Kali-hydrat, denen eine kleine Menge Wasser zugefügt wurde. Das Schmelzen wird nach dem Eintragen der zu oxydierenden aldehydartigen Verbindung höchstens 6—8 Minuten fortgesetzt. Nach dem Erkalten lösen sie die Schmelzen in Wasser, geben Salzsäure zu, der gröfste Teil der Dikarbonsäure fällt aus, den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Äther. Auch hier zeigt wieder die vorzügliche Ausbeute, dafs der einfache Benzolkern trotz der stärkeren Substituierung für hydrierende Wirkungen sehr schwer zugänglich ist.

Ebenso lassen sich manche aromatischen Ketone in die ihnen nahestehenden Säuren mit bestem Erfolg durch die Kalischmelze überführen, wobei einfache Wasseraddition stattfindet. So erhielten PICTET und ANKERSMIT[2] im Anschlufs an Arbeiten von SCHMITZ[3] quantitativ aus Diphenylketon

$$\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>CO + H_2O = \begin{matrix}C_6H_4-COOH\\|\\C_6H_5\end{matrix}$$

Orthophenylbenzoesäure, als sie 30 g mit Wasser angefeuchtetes Kali eben bis zum Schmelzen erhitzten, 6 g Diphenylketon auf einmal eintrugen, und die Schmelze während des Abkühlens rührten, bis sie anfing fest zu werden. Die so erhaltene Masse wird noch einmal erhitzt und einen Augenblick geschmolzen erhalten. Dann löst man in Wasser. Ein Teil des phenylbenzoesauren Kaliums scheidet sich aus. Auf Zugabe von Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch ist, geht fast alles in Lösung. Man filtriert und löst den Rest des Kaliumsalzes durch Auswaschen mit Wasser. Auf dem Filter hinterbleibt dann nur ein wenig unangegriffenes Diphenylketon. Die Ausbeute ist, abgesehen von diesem, quantitativ.

Verwendung von Lauge an Stelle festen Alkalis.

Was wir bisher durch Schmelzen mit Alkali erreicht sahen, mag auch in manchen Fällen schon durch Anwendung sehr starker Lauge erzielt werden können. Wenn auch im Laboratorium die Ausführung der Verfahrens sich öfters weit unbequemer als das Schmelzverfahren gestaltet, weil die Anwendung von Einschlufsröhren nötig wird, so ermöglichen die Autoclaven in der Technik sie ohne weitere Mühe. Die Methode bietet den oft grofsen Vorteil, unter Druck arbeiten zu können, welcher günstig auf die Ausbeute wirkt.

ROEMER und SCHWARZER[4] stellten z. B. Isoanthraflavinsäure durch Verschmelzen von β-anthrachinonbisulfosaurem Natrium mit Kalilauge unter Druck dar, wobei, wie sie sagen, die Temperatur und die Konzentration so gehalten wurden, dafs sich möglichst wenig Isopurpurin bildete.

---

[1] *B.* 10. 1568. — [2] *Ann.* 266. 143. — [3] *Ann.* 193. 120.
[4] *B.* 15. 1401.

· liefert 1 Teil Dimethyl-α-naphtylaminsulfosäure[1] in ein schmel-
isch von 2 Teilen Ätznatron und 1 Teil Wasser eingetragen, nach-
Stunde bei einer Temperatur von 280—290° damit verschmolzen
sprechende Dimethyl-α-amidonaphtol. Denselben Erfolg erzielt man
man die Einwirkung einer verdünnteren Lauge auf die Säure im
ı vor sich gehen läſst.

kommt nun, daſs nicht immer schmelzendes und konzentriertes
verdünntes wirken. Wenn man z. B. die $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-
›säure[2]

OH NH$_2$
HO$_3$S SO$_3$H

ın oder mit konzentrierter Natronlauge mit oder ohne Druck ver-
ıtsteht glatt eine Amidodioxynaphtalinsulfosäure

OH NH$_2$
OH SO$_3$H .

z aber der konzentrierten durch eine stark verdünnte Natronlauge
› Reaktion anders und man erhält unter Ammoniakabspaltung die
γnaphtalin-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure

OH OH
HO$_3$S SO$_3$H ,

ihrer ganz erstaunlichen Verwendbarkeit für Farbenerzeugung den
ıromotropsäure[3] erhalten hat. Die zur Verwendung kommende
ler Kalilauge darf nicht über 10 % stark, wohl aber darf sie
sein, und die Temperatur wird am besten so reguliert, daſs der
Autoclaven 22—27° Atmosphären beträgt, was bei 260—280° der

Ätzkali- und Ätznatronwirkungen.

orangehenden erfuhren wir, daſs benzolsulfosaures Kalium beim
ʑen mit Ätzkali 96 % an Phenol giebt. Verwendet man an Stelle
i Ätznatron, und hält die Temperatur möglichst niedrig, so ist die
:rotzdem nicht über 25 % zu bringen.

ᴛᴏᴄᴋ und Kᴏ̈ɴɪɢs[4] hatten so lange aus dem Apocinchen sehr
Ausbeuten an Oxyapocinchen erhalten, als sie es mit Ätznatron
Bei Verwendung von Ätzkali erhielten sie aber, als sie 6 g Apo-
t 50 g Ätzkali und 10—15 ccm Wasser im Nickeltiegel geschmolzen

ℓ.-*P.* 50142. — [2] *D. R.-P.* 68721. — [3] *D. R-P.* 69095.
0. 2685.

hatten, 4,5 g krystallisiertes Oxyapocinchen. Sie hatten so lange erhitzt, bis die Masse zu einem steifen braunen Schaum geworden war, und eine Probe sich klar in Wasser löste. Diese Lösung gab beim Kochen keine harzige Ausscheidung mehr, wie das zu Anfang der Schmelze der Fall ist, sondern feste Flocken, und aus ihrem Filtrat fielen auf Ammoniakzusatz nur noch Spuren von unverändertem Apocinchen aus.

Die hohe Temperatur, bei der sich die Alkalischmelzen vollziehen, mufs leicht zu Umlagerungen Veranlassung geben können. Man nimmt nun an, dafs in Natriumhydroxydschmelzen seltener Umlagerungen als in Kaliumhydroxydschmelzen stattfinden. Eine Hauptstütze für diese Annahme kann das erste Salicylpatent abgeben. Kolbe[1] hat ja bekanntlich gezeigt, dafs bei seiner Art der Darstellung dieser Säure Phenolnatrium und Kohlensäure Salicylsäure also Orthooxybenzoesäure geben, während die Anwendung von Phenolkalium nicht zu ihr, sondern zur Paraoxybenzoesäure führt. Durch besondere Versuche ist auch festgestellt worden, dafs bei 220° salicylsaures Kalium

COOK (Benzolring) OH sich umlagert zu COOK (Benzolring) OH

paraoxybenzoesaurem Kalium, während salicylsaures Natrium bei dieser Temperatur unverändert bleibt.

Wenn also auch Umlagerungen bei Kalischmelzen häufiger vorkommen sollen, so ist das aber durchaus keine zuverlässige Regel, und wenn man die Bedingungen richtig einhält, so kann man gerade in gemischten Schmelzen manches Produkt, ohne dafs Isomere entstehen, in quantitativer Ausbeute erhalten. Wenn man will, kann man hierbei im Kali blofs das die Schmelze erleichternde, und im Natron das den etwaigen Umlagerungen entgegenwirkende Mittel sehen.

So ist die beste, weil bequemste und zugleich quantitativ verlaufende Darstellung der m-Oxybenzoesäure diese. Man verwandelt nach Offermann[2] Benzoesäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Benzoesulfosäure, die aus der hernach verdünnten Flüssigkeit durch Aussalzen mit Kochsalz als saures m-benzoesulfosaures Natrium erhalten wird. Die beste Art seiner Weiterverarbeitung zur Metaoxybenzoesäure ist dann folgende. 500 g Sulfonat $C_6H_4<^{COOH}_{SO_3Na}$ werden mit 200 ccm konzentrierter Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt und mit noch 100 g festem gepulvertem Ätznatron verrieben. Die beim Erkalten erstarrte Masse wird pulverisiert und in 500 g eben zum Schmelzen erhitztes Kalinatron eingetragen. Unter fortwährendem Rühren wird die Schmelze allmählich auf 210—220° erhitzt und bei dieser Temperatur 2 Stunden erhalten. Die erkaltete Schmelze wird sodann in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt, worauf sich die m-Oxybenzoesäure krystallinisch abscheidet. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit kaltem Wasser wird sie aus heifsem Wasser umkrystallisiert. Waschwasser und

[1] *D. R.-P.* 426. — [2] *Ann.* 280. 7.

Mutterlaugen werden mit Äther ausgeschüttelt, der noch reichlich von i hinterläfst. Gesamtausbeute 93 % der Theorie.

Ein weiteres Beispiel der verschiedenen Wirksamkeit von Ätzkali u Ätznatron bildet folgende Beobachtung. Durch fortgesetzte Einwirkung v schmelzendem Kali auf Benzoltrisulfosäure bei verschiedenen Temperatur kann zuerst eine, dann auch die zweite SO_3H-Gruppe durch Hydroxyl e setzt werden, es gelingt aber nicht für den dritten Schwefelsäurerest ei dritte OH-Gruppe einzuführen. Die Substanz wird bei diesem Versuche ste fast vollständig verbrannt. Schmelzendes Ätznatron verhält sich aber, w BARTH und SCHREDER[1] gefunden haben, anders. Erhitzt man die Trisulf säure mit einem Überschufs von ihm, so tritt starkes Schäumen ein, u giebt man später den erkalteten Schmelzkuchen in verdünnte Schwefelsäu so erhält man 25—30 % an Phloroglucin (Trioxybenzol).

Partielles Verschmelzen.

Schon aus dem des Zusammenhanges halber im vorangehenden Mitgeteilt ist zu ersehen, dafs es bei Anwesenheit mehrerer Sulfogruppen gelingt, ei nach der anderen durch Hydroxyl zu ersetzen bezw. auf diesem Wege z. von einer Disulfosäure zu einer Oxymonosulfosäure zu kommen.

Wenn nun auch oft die Temperaturen oder auch der Zeitaufwand zwisch dem Ersatz der ersten und der weiteren Sulfogruppen durch die Hydroxy gruppe so stark voneinander abweichen, dafs der Punkt der Abspaltu nur der einen von ihnen nicht schwer zu treffen ist, so kann es doch au nötig werden, ihn genauer festzustellen. In solchen Fällen verfolgt man d Fortgang der Reaktion dadurch, dafs man von Zeit zu Zeit die Menge d gebildeten Natriumsulfits auf titrimetrischem Wege bestimmt. Doch gie FRIEDLÄNDER[2] an, dafs man hierbei häufig die schweflige Säure aus ein angesäuerten Probe der Schmelze durch Übertreiben wird isolieren müsse indem die sonst in der Lösung neben ihr vorhandenen, organischen Substanz auch Jod absorbieren, und die Endreaktion fehlerhaft machen werden.

Der Abbau von Naphtalintrisulfosäure[3] verläuft nach GÜRKE und R DOLPH folgender Art: Erhitzt man 1 Teil des Natriumsalzes der Säure m der Hälfte seines Gewichts an Ätznatron und ebensoviel Wasser im Ölba mehrere Stunden auf 170—180°, wobei es vorteilhaft ist, in geschlossen Gefäfsen zu arbeiten, um ein Entweichen des Wassers und damit ein Trocke werden der Masse zu verhindern, so enthält die Schmelze nunmehr ein G misch von Naphtoldisulfosäuren.

Löst man 100 kg naphtalintetrasulfosaures Natrium[4] in möglichst wen Wasser, fügt ca. 60 kg Ätznatron zu, erhitzt dann etwa 6 Stunden auf 180 giefst hierauf die Schmelze in Wasser, säuert an, zersetzt durch Kochen d gebildete schwefligsaure Natrium und stumpft hierauf die Säure mit Soda a so hat man das Natriumsalz einer Naphtoltrisulfosäure in Lösung. Üb steigt man aber beim Schmelzen der naphtalintetrasulfosauren Salze m Alkali die Temperatur von 200°, so geht die zuerst gebildete Naphtolt sulfosäure in Dioxynaphtalindisulfosäure über.

---

[1] *B.* 12. 422. — [2] *B.* 29. 38. — [3] *D. R.-P.* 38281. — [4] *D. R.-P.* 40893.

FRIEDLÄNDER und ZAKREZWSKI[1] verschmolzen die β-Naphtold

SO₃Na, SO₃Na, OH + 2NaOH = SO₃Na, OH, ONa + Na₂S

mit Ätznatron bei 220—230°. Hierdurch wird eine Sulfogru[...] Hydroxyl ersetzt, und es entsteht 2.3-Dioxynaphtalin-6-monosulfos[...] eine gleichmäfsigere Mischung und Temperatur zu erzielen, empfie[...] (wie stets bei derartigen Operationen in Laboratorien), die Menge [...] eines auf ein solches Verfahren bezüglichen Patents höher zu neh[...] diesem angegeben ist, weil keine so guten Mischapparate zur [...] stehen. Sie erhitzten also trockenes β-naphtoldisulfosaures Natrium [...] 6 Teilen Ätznatron und wenig Wasser unter Umrühren auf 220— [...] Beendigung der Reaktion ist an dem Aufhören des Schäumens [...] Dünnwerden der Schmelze zu erkennen. Dieselbe wird in Wa[...] nahezu neutralisiert und filtriert. Nach dem Erkalten scheidet sic[...] dem heifsen Filtrat auf geringen Salzsäurezusatz das in Kochsalzlös[...] unlösliche dioxynaphtalinmonosulfosaure Natrium ab. Die Umset[...] gut wie quantitativ.

Zu den Disulfosäuren, die sich leicht partiell[2] verschmelzen [...] hören die, welche man aus dem Anthrarufin bezw. Chrysazin[3] erh[...] Als erstes Einwirkungsprodukt erhält man Trioxyanthrachinonsulf[...] Endprodukt Tetraoxyanthrachinone. So entsteht z. B. aus der A[...] disulfosäure zunächst die Trioxysulfosäure

OH, SO₃H, —CO—, —CO—, OH, OH ,

und vollständig analog verläuft das Verschmelzen der Chrysazind[...] Man erhält auch hier zunächst folgende Monosulfosäure

OH, OH, SO₃H, —CO—, OH, —CO— .

Das partielle Verschmelzen der Anthrarufindisulfosäure zur [...] rufinsulfosäure wird z. B. folgender Art ausgeführt:

5 kg anthrarufindisulfosaures Natrium werden in 25 kg Ä[...] ebensoviel Wasser gelöst und so lange auf 180—210° erwärm[...] Schmelze plötzlich zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Bei die[...] wird die Reaktion unterbrochen, erkalten gelassen und mit verdü[...] zersetzt. Man erhält auf diese Weise das saure Kaliumsalz der

---

[1] *B.* 27. 762. — [2] *D. R.-P.* 103686. — [3] *D. R.-P.* 96364 u. 1001[...]

nsulfosäure in krystallinischer Form, welches man aus Wasser umkrystallisiert.

Aus der Chrysazindisulfosäure läfst sich die entsprechende Trioxyanthrachinonsulfosäure auf gleiche Weise darstellen, man verschmilzt hier mit Alkali 140—190°, bis sich eine Probe in Wasser mit violetter Farbe auflöst. Im weiteren Verfolg dieser Untersuchung wurde dann also gefunden,[1] bei Anwendung energischerer Reaktionsbedingungen, wie höherer Temperatur oder längerer Zeitdauer der Alkalischmelze nicht eine, sondern beide Sulfogruppen durch Hydroxyle ersetzt werden, und man zu Tetraoxyanthrachinonen folgender Konstitution gelangt:

OH, OH, OH, OH — CO — CO (Strukturformel) OH OH OH OH — CO — CO (Strukturformel).

Die erhaltenen Tetraoxyanthrachinone zeichnen sich durch grofse Krystallisationsfähigkeit aus.

Zum Beispiel werden 5 kg chryazindisulfosaures Kalium in eine Lösung) kg Ätzkali in 30 kg Wasser eingetragen, und so lange bei 210 bis verschmolzen, bis sich eine im Wasser verteilte Probe mit blauer Farbe . Man läfst nun erkalten, löst die Schmelze in Wasser und fällt durch das Tetraoxyanthrachinon 1.2.7.8 aus. Am besten erhält man es Umkrystallisieren aus Eisessig rein. Durch Oxydation in schwefel- Lösung (s. im Kapitel „Oxydation") wird das Produkt glatt in Hexa- wie dieses Hexaoxyanthrachinon genannt wird,

HO, OH, OH, OH, OH, OH — CO — CO (Strukturformel)

ührt, während das Tetraoxyanthrachinon 1.2.5.6 aus Anthrarufin-säure, dessen Darstellung vollständig analog verläuft, bei nachheriger ion das isomere Hexaoxyanthrachinon

OH, OH, OH, HO, OH, OH — CO — CO (Strukturformel)

in weiteres Beispiel dafür, dafs, wenn direktes Verschmelzen mit Alkali spaltung mehrerer Sulfogruppen führt, verdünntes Alkali noch einen en Erfolg zu ermöglichen vermag, bietet uns folgende Mitteilung.

BERT und MERZ[2] hatten 1876 noch angegeben, dafs beim Erhitzen von talindisulfosäure mit Alkalien beide Sulfogruppen abgespalten werden

[1] D. R.-P. 103988. — [2] B. 9. 610.

und immer nur Dioxynaphtalin entsteht. Doch wurde später gefunden, d
es nach folgendem Verfahren gelingt, das Zwischenprodukt, also eine Naph
monosulfosäure $C_{10}H_6.OH.SO_3H$ zu erhalten.

Hierfür werden 100 kg α-naphtalindisulfosaures Natrium[1] mit dem v
fachen Gewicht einer 50 prozentigen Natronlauge angerührt, und wird
Schmelze so lange auf 200—250° erhitzt, bis eine angesäuerte Probe Sp
von Dioxynaphtalin an Äther abgiebt. Die Schmelze wird in ca. 1000 L
Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und durch Kochen die schwe
Säure verjagt. Beim Erkalten krystallisiert hierauf das naphtolmonos
saure Natrium aus.

Dafs eine neben der Sulfogruppe am Naphtalinkern vorhandene K
oxylgruppe den Verlauf der Reaktion an sich nicht stört, folgt daraus, d
der Ersatz einer Sulfogruppe in der 1.2.4.7-Naphtolkarbondisulfosäure du
eine Hydroxylgruppe

OH, SO_3H, COOH, SO_3H — OH, OH, COOH, SO_3H ,

also ihre Überführung in eine Dioxynaphtoëmonosulfosäure nach FRIEDLÄ
und ZINBERG[2] leicht und glatt beim Verschmelzen der Disulfosäure mit
4 Teilen Ätznatron bei 220—240° vor sich geht. Der Verlauf der Reakt
läfst sich an dem zunehmenden Dickerwerden der Schmelze erkennen, und
der fortschreitenden Bildung von Natriumsulfit Na_2SO_3, welche man hier ti
metrisch verfolgt.

Verschmelzen von Amidosäuren.

Die erste Beobachtung der für die Farbenindustrie so wichtigen E
deckung der partiellen Natronschmelze haben EBERT und MERZ[3] 1877
der β-Naphtalindisulfosäure gemacht. Daran schlofs sich 1887 die noch w
wichtigere Beobachtung, dafs auch Amidosulfosäuren das Verschmelzen tr
ihrer Amidogruppe ohne Schädigung dieser vertragen, was zuerst an der Meta
säure $C_6H_4<^{NH_2\ (1)}_{SO_3H\ (3)}$ und ihrer Überführung in m-Amidophenol $C_6H_4<^{NH_2}_{OH}$
festgestellt wurde.

BANTLIN[3] hatte früher das m-Amidophenol in Form seines salzsaur
Salzes aus dem Nitrophenol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure er
halten, und mitgeteilt, dafs es sehr zersetzlich sei. Doch ist letzteres nich
richtig beobachtet gewesen, denn wenn man m-Amidophenol durch Ve
schmelzen von m-Amidobenzolsulfosäure darstellt, erweist es sich als ein g
beständiger Körper. Man verfährt dazu so, dafs man 20 kg Ätznatron
4 kg Wasser in einem gufseisernen Kessel zum Schmelzen erhitzt, in die
270° erhitzte Masse 10 kg der scharf getrockneten Metamidobenzolsulfosäure
oder deren Natriumsalz einträgt, und die Temperatur der Schmelze währe
einer Stunde auf 280—290° hält. Die erkaltete Masse wird in Wasser gelöst

---

[1] *D. R.-P.* 42112. — [2] *B.* 29. 38. — [3] *B.* 11. 2101. — [4] *D. R.-P.* 44792.

Salzsäure angesäuert und von harzartigen Stoffen abfiltriert. Aus dem rat wird das Amidophenol mit Soda oder Natriumbikarbonat in Freiheit tzt und mit Äther extrahiert. Durch nachheriges einmaliges Umkrystallin aus heißem Wasser ist es rein.

Behandelt man Dimethylamidobenzolsulfosäure in gleicher Weise, so ert man das Dimethylamidophenol. Es fällt auf Säurezusatz zur gelösten melze als Öl aus, das bald krystallinisch wird. Durch Destillation im lensäurestrome wird es schließlich völlig gereinigt.

Zur Umwandlung von Anilin- und Toluidindisulfosäuren in Amidophenol-Amidokresolsulfosäuren durch Erhitzen mit Alkalien, wobei also nur die der beiden Sulfogruppen durch Hydroxyl ersetzt werden soll

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3Na\\SO_3Na\end{cases} + 2\,NaOH = C_6H_3\begin{cases}NH_2\\ONa\\SO_3Na\end{cases} + Na_2SO_3 + H_2O,$$

ihrt man folgender Art.[1]

100 kg anilindisulfosaures Natrium[2] werden mit 100 kg Ätznatron und soviel Wasser im Autoclaven 6 Stunden auf 200° erhitzt. Aus der erten, mit Salzsäure angesäuerten Schmelze scheidet sich die Amidophenolsäure aus. Sie wird am besten in Form ihres Natriumsalzes umkrystalt.

100 kg p-toluidindisulfosaures Natrium (durch Sulfieren von p-Toluidin lten) werden mit 200 kg 50 prozentiger Natronlauge im Autoclaven auf ' erhitzt. Die gebildete Schmelze wird in Wasser gelöst und mit Salz- angesäuert. Die ausgeschiedene Amidokresolsulfosäure wird durch Um- gereinigt.

Die Übertragung der Reaktion auf die Naphtalinreihe ergab dann aus htylaminmono-di- und trisulfosäuren neue Amidonaphtole oder deren Mono- disulfosäuren, welche infolge der gleichzeitig vorhandenen Oxy- und dogruppe für die Farbstoffindustrie von besonderem Werte geworden sind.[3]

Lange Zeit hatte hier die Erfahrung gelehrt, daß solche α-Amido-α-säuren des Naphtalins, welche die Sulfogruppe nicht im gleichen Kern alten, wie z. B. die α_1-Naphtylamin-α_3-sulfosäure,

$$C_{10}H_6(NH_2)(SO_3K) + KOH = C_{10}H_6(NH_2)(OH) + K_2SO_3$$

Verschmelzen mit Ätzalkalien unter Erhaltung der Amidogruppe die gruppe gegen Hydroxyl austauschen, wodurch das entsprechende Amidotol entsteht. Ebenso verhält sich die α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure.[4] bei Eintritt einer weiteren Sulfogruppe bleibt dieses Verhalten maßd, so bildet die α_1-Naphtylamin-$\alpha_2\,\alpha_4$-disulfosäure[5] beim Verschmelzen Ätzalkalien $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure.

Man nahm an, daß ein Austausch der Amidogruppe gegen Hydroxyl

[1] *D. R.-P.* 74111. — [2] *Ann.* 198. 21. — [3] *B.* 25. R. 1010.
[4] *D. R.-P.* 55404. — [5] *D. R.-P.* 63074.

unter Erhaltung der Sulfogruppe beim Erhitzen mit Alkalien bei den α-Naph-
tylamin-α-sulfosäuren nur dann stattfindet, wenn die Sulfogruppe in Para-
stellung zur Amidogruppe steht, vorausgesetzt, daſs nicht, wie in dem soeben
angeführten Fall leicht durch Hydroxyl ersetzbare Sulfogruppen ihren Einfluſs
ausüben. So giebt die α_1- Naphtylamin-α_2-sulfosäure die α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure:

$$C_{10}H_6(NH_2)(SO_3K) + HOH = C_{10}H_6(OH)(SO_3K) + NH_3,$$

ebenso bleibt in der von der genannten Naphtylaminsulfosäure sich ableiten-
den α-Naphtylamin-α_2 α_3-disulfosäure, die in der α-Stellung befindliche Sulfo-
gruppe intakt,[2] während die α-Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird.
Da wurde denn im Jahre 1891 konstatiert, daſs die α_1-α_4-Amidonaphtol-
monosulfosäure[3] von der Formel

$$C_{10}H_5(NH_2)(OH)(SO_3K) + HOH = C_{10}H_5(OH)(OH)(SO_3K) + NH_3$$

beim Verschmelzen mit Alkalien die Amidogruppe gegen Hydroxyl austauscht
und in die entsprechende α_1 α_4-Dioxynaphtalinmonosulfosäure übergeht.

Weiter zeigte sich, daſs die α_1 β_2 β_3 α_4-Naphtylamintrisulfosäure[4]

$$C_{10}H_4(SO_3K)(NH_2)(SO_3K)(SO_3K) + KOH = C_{10}H_4(OH)(NH_2)(SO_3K)(SO_3K) + K_2SO_3$$

beim Verschmelzen mit 2 Teilen Ätznatron im offenen Gefäſs oder beim Er-
hitzen mit 1—0,5 Teilen 40 prozentiger Natronlauge unter Druck bis auf
210° glatt in die α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure übergeht, ohne daſs
die Amidogruppe angegriffen wird.

Auch wenn man in der Amidogruppe beide Wasserstoffe durch Methyl
ersetzt, kann sich die Dimethylamidogruppe in der Schmelze als beständig
erweisen.

Trägt man nämlich 10 kg Dimethyl-α-naphtylaminmonosulfosäure[5] oder
ihr Natriumsalz $C_{10}H_6.SO_3Na.N<^{CH_3}_{CH_3}$ in ein schmelzendes Gemisch von
20 kg Ätznatron und 10 kg Wasser ein, und erhält die Temperatur so lange
bei 280—290°, bis eine mit Salzsäure angesäuerte Probe keine Abscheidung
von unveränderter Sulfosäure mehr ergiebt, so verläuft die Reaktion sehr glatt
und ist nach ca. $^1/_2$ Stunde beendet. Man löst sodann in 60 Liter Wasser,
neutralisiert teilweise mit Salzsäure, filtriert, und säuert nunmehr schwach an

[1] *D. R.-P.* 46307. — [2] *D. R. P.* 41957. — [3] *D. R.-P.* 62289.
[4] *D. R.-P.* 69722. — [5] *D. R.-P.* 50142.

Dimethyl-α-amidonaphtol $C_{10}H_6.OH.N<^{CH_3}_{CH_3}$ mit Soda ausge-
iert und getrocknet wird. Nimmt man an Stelle von Dimethyl-α-
ımonosulfosäure die Monoäthyl- oder Diäthyl-α-naphtylaminmono-
so erhält man auf analoge Weise Monoäthyl- bezw. Diäthyl-
htol.

vorauszusehen, dafs manche Amidogruppe nicht ganz durch die
lze zerstört, sondern dafs sie unter passenden Bedingungen mit
lauf der Reaktion verwickelt werden wird. Darauf beruhen alle
ndigosynthesen, die zum Ziele zu gelangen suchen, indem sie auf
der Alkalischmelze Amidosäuren, die zufolge der Anordnung ihrer
exe dazu geeignet erscheinen, für die Indigodarstellung haben
chen wollen.
ıtlich ist neuerdings die Aufgabe auf einem an die Chinolinsynthese
Wege, welchen wir im Abschnitt „Kondensation" beim Kalium-
nden, in höchst beachtenswerter Weise seitens deutscher Fabriken
end in Frankreich ein Verfahren, welches vom Nitrobenzaldehyd
: technischen Ausgestaltung gelangt ist. Daher finden wir später
den, die sich gerade mit der Darstellung dieses Aldehyds zumeist
ge der Oxydation beschäftigen. Die gesamten Mitteilungen im Buche
ıdigo werden mittels des Hauptregisters leicht aufzufinden sein.
er mitgeteilten 3 Schmelzverfahren, aufser denen aber noch sehr
e patentiert worden sind, sind durch Variierung der Ausgangs-
ihrerseits einer höchst interessanten weiteren Ausgestaltung zur
von sozusagen komplizierteren Indigos fähig, wie Versuche neuesten
zeigt haben.
ɪɴɴ[2] führte seine Schmelze zur synthetischen Gewinnung des Indigo,
elöste Formel wir hier wiedergeben:

NH NH
C=C
CO CO

rt aus: Ein Teil Phenylamidoessigsäure $C_6H_5.NH.CH_2.COOH$,
hrieben, dafs ihr Atomkomplex auf den Indigoatomkomplex hindeutet,

NH
CH_2
COOH

Teilen Ätzkali und 1 Teil Wasser unter Umrühren geschmolzen.
ei 180—200° die Masse sich gelb, dann feurig gelbrot zu färben
at, erhitzt man weiter, bis die Tiefe der Farbe nicht mehr zu-

. 996. — [2] *B.* 23. 3434.

nimmt. Hernach trägt man die erkaltete Schmelze in etwa 200 Teile W... ein und leitet in die Lösung einen Luftstrom, bis durch diese Oxydation ... Vermehrung an Indigo, der sich hierbei aus seiner im Schmelzprozeſs ent... standenen farblosen Vorstufe (seinem Reduktionsprodukt) bildet, nicht me... wahrnehmbar ist.

In der Patentbeschreibung hat das Verfahren folgende Gestalt ange... nommen. Man erhitzt 1 Teil Phenylamidoessigsäure mit trocknem Ätz... bei möglichst vollständigem Luftabschluſs z. B. in einer Retorte[1] zum Schmel... und steigert die Temperatur auf 260°. Unter Aufschäumen und Dam... entwickelung färbt sich die Schmelze tief orangegelb. Rascher wird die... Punkt erreicht, wenn man die Temperatur weiter auf 300 oder 350° steig... Die angegebene Menge braucht nicht streng festgehalten zu werden, man ka... etwas weniger aber auch mehr Kali verwenden, und wird zum gleichen Re... sultat kommen, nur die Ausbeute an Indigo wird dadurch beeinfluſst. Wä... rend der Schmelzoperation werden Proben genommen und in Wasser gebra... Vermehrt sich die bei Luftzutritt momentan stattfindende Indigoausscheid... nicht weiter, so läſst man die Schmelze erkalten und löst sie in Wa... während gleichzeitig ein Luftstrom eingeleitet wird. Der abgeschiedene Ind... wird abfiltriert, zuerst mit Wasser, dann mit salzsäurehaltigem Wasser ... zuletzt mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

Fränkel und Spiro[2] kommen zum Indigo, indem sie von der Äthyle... dianthranilsäure ausgehen, welche durch Einwirkung von Äthylenbromid ... Anthranilsäure erhalten wird.

$$2\, C_6H_4(NH_2)(COOH) + C_2H_4Br_2 = C_6H_4(COOH)NH{-}CH_2{-}H_2C{-}NH\,C_6H_4(COOH) + 2HBr,$$

indem sie 1 Teil von ihr mit 2—3 Teilen Ätzkali unter möglichstem Lu... abschluſs bei über 200° verschmelzen, wobei unter Aufschäumen eine gel... rote Masse entsteht, die nach dem Auflösen in Wasser durch Luftoxydati... Indigo liefert.

Der Zusatz von gebranntem Kalk zu Alkalischmelzen mag sich, wie früher erwähnt wurde, öfters bewähren. So erzielt man eine bessere Aus... beute an der Methylindigo liefernden Schmelze von Tolylglycocoll $C_6H_4.CH_3.$ $HN.CH_2.COOH$ mit Ätzkali, wenn man die Menge des Kalkes[3] so be... miſst, daſs die erhitzte Masse noch gut durchgerührt werden kann, wozu etwa $^1/_4$ bis $^1/_3$ des angewendeten Alkalis erforderlich ist. Man verfährt etwa so. Ein Gemenge von 100 Teilen Orthotolylglycocoll, 450 Teilen Ätz... kali (oder einem Gemisch gleicher Teile Ätzkali und Ätznatron) und 130 Teilen fein gepulvertem gebranntem Kalk wird in einem eisernen Kessel bei Luft... abschluſs und unter Umrühren rasch auf 270° erhitzt, und nun innerhalb 10 Minuten von 270 auf 300° gebracht. Man läſst dann erkalten, löst die Schmelze unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt in Wasser, filtriert von dem Kalk ab und leitet durch die Lösung der Leukobase einen Luft...

[1] *D. R.-P.* 54626, siehe auch *B.* 10. 2047. — [2] *D. R.-P.* 83056.
[3] *D. R.-P.* 63310.

bis sich durch die Oxydation der Farbstoff der Indigoreihe vollständig ieden hat.

Verschmelzen von Nitroverbindungen.

er das Verschmelzen von Nitrokörpern mit Ätzkali ist nicht viel be- indem die Nitrogruppe wohl zumeist die hohe Temperatur nicht ver- zw. ihr Sauerstoff als Oxydationsmittel auf den Rest der Verbindung wird.

SELSKY und BENEDIKT[1] haben aber gefunden, daſs Mononitrophenole)H O_2 ganz allgemein bei der Einwirkung von schmelzendem Kali in ole $C_6H_4<^{OH}_{N} - ^{HO}_{=N}>H_4C_6$ übergehen. Sie verfahren etwa folgender- 5 g Orthonitrophenol werden in die 4—5 fache Menge mit wenig geschmolzenen Kaliumhydroxyds eingetragen. Die durch das Nitro- lium rot gefärbte Masse wird nur so weit erhitzt, bis sie sich plötz- htvoll dunkelgrün metallglänzend färbt und unter Ammoniakentwicke- r stark zu schäumen beginnt. Die kurz darauf tiefrote Schmelze wenig Wasser gelöst. Durch Schwefelsäure fällt ein Niederschlag, hdem er gut ausgewaschen und getrocknet ist, mit Äther extrahiert cher nach dem Verdunsten reines Azophenol zurückläſst. (Ausbeute gegeben.)

Verschmelzen halogensubstituierter Verbindungen.

FISCHLI[2] Bromterephtalsäure anhaltend mit Natriumhydroxyd schmolz, nach der Gleichung:

$$H_3Br(COOH)_2 + 6NaOH = NaBr + 2Na_2CO_3 + C_6H_5ONa + 3H_2O$$

störung der Säure Phenolnatrium; als er aber zur Mäſsigung der Bromterephtalsäure in geschmolzenes Ätznatron eintrug und sogleich lieſs, bekam er reichliche Mengen von Oxyterephtalsäure, hatte das also zum Ersatz des Broms durch Hydroxyl geführt.

p-Brommetaoxybenzoesäure geht beim Schmelzen mit Ätznatron 180—200°

$$C_6H_3(COOH)(OH)Br + NaOH = C_6H_3(COOH)(OH)OH + NaBr$$

(Strukturformeln: Benzolring mit COOH oben, OH in meta-Stellung, Br in para-Stellung; Produkt: COOH, OH, OH)

v in Protokatechusäure (p-Oxy-m-oxybenzoesäure) über.[3]

ieſslich ist sehr bemerkenswert, daſs manche halogensubstituierten säuren[4] des Naphtalins beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien viel hr Halogen als ihre Sulfogruppe gegen die Hydroxylgruppe aus- und so kann man mittels des Alkalischmelzverfahrens nicht nur von ren aus, sondern auch auf diesem Wege zu Naphtolsulfosäuren kommen.

11. 398. — [2] *B.* 12. 621. — [3] *D. R.-P.* 71260. — [4] *D. R.-P.* 77446.

Man erhitzt z. B. 8 kg Natriumsalz der $\alpha_1\,\alpha_2$-Chlornaphtalinsul

Cl

SO_3H

mit 32 kg 25 prozentiger Natronlauge 5 Stunden im Druckkessel a
bis 220°. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser verdün
Salzsäure angesäuert, und nach dem Abfiltrieren von ausgeschiedenen
reinigungen auf ein Gewicht von 60 kg eingedampft. Beim Erkalten s
sich aus der Flüssigkeit das Natriumsalz der α_1-Naphtol-α_2-sulfosäur

OH

SO_3H

als wenig gefärbte krystallinische Masse ab, die durch einmaliges U
aus 90 prozentigem Alkohol völlig rein erhalten wird.

Mit der zunehmenden Anzahl der Sulfogruppen wird der Austau
Chloratoms gegen Hydroxyl ganz den allgemeinen Erfahrungen ül
Einfluſs von Nachbargruppen entsprechend immer mehr erleichtert.
man nämlich 1 Teil chlornaphtalintrisulfosaures[1] Natrium mit
12 prozentiger Natronlauge im Druckkessel 7 Stunden nur auf 150°
nach dem Erkalten die Schmelze ansäuert und bis zur beginnenden K
sation eindampft, so scheidet sich nunmehr das Natriumsalz der Na
sulfosäure ab.

Wirkung der Fäulnis.

Es sei hier darauf hingewiesen, daſs die sehr merkwürdige Oxyd
der Kalischmelze unter gleichzeitiger Wasserstoffentwickelung ihr
Analogon in der Zersetzung findet, welche organische Körper, auch
weiſs, durch Fäulnis erleiden.[2]

So zerfällt bei diesem Vorgang, um ein einfaches Beispiel zu
ameisensaures Calcium nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} H\cdot COO \\ H\cdot COO \end{matrix} > Ca + H_2O = CaCO_3 + CO_2 + H_4$$

in Calciumkarbonat, Kohlensäure und freien Wasserstoff. Letzterer wi
in der Kalischmelze, wenn die Möglichkeit dazu vorhanden, hydrat
und so liefert essigsaures Calcium bei der Fäulnis nach der Gleichun

$$\begin{matrix} CH_3-COO \\ CH_3-COO \end{matrix} > Ca + 2H_2O = CaCO_3 + CO_2 + 2CH_4$$

kohlensaures Calcium, Kohlensäure und Grubengas.

---

[1] *D. R.-P.* 77996.

[2] NENCKI, *J. pr. Ch.* 125. 123, und HOPPE-SEILER, *P. Ar.* 12. 1.

et die Fäulnis in Gegenwart von Luft statt, so verbindet sich der
ende Wasserstoff teilweise mit dem einen Atom der Luftsauerstoff-
zu Wasser, während das zweite Atom O, das dann in statu nas-
handen ist, Veranlassung zu den kompliziertesten Oxydationen giebt.
Eiweifskörper liefern aufser vielem anderen beim Faulen Tyrosin
racumarsäure), welches LIEBIG[1] auch durch Schmelzen von Kaseïn
ali erhielt, ebenfalls ein Beweis für den ähnlichen Erfolg beider

Schlufs sei auch noch angeführt, dafs der Wasserstoff des Palladium-
fs, indem er so wie der bei der Fäulnis freiwerdende in statu nas-
cend, Sauerstoffmoleküle in Gegenwart organischer Substanzen spaltet,
swirkungen[2] zu veranlassen vermag. Ja der unter dieser Bedingung
Sauerstoff ist die aktivste Form des Sauerstoffs, die wir überhaupt
denn er führt bei gewöhnlicher Temperatur, wie BAUMANN[3] fest-
st, Kohlenoxyd in Kohlensäure über, was selbst Ozon nicht vermag.
Nähere über den Palladiumwasserstoff als Reduktionsmittel erfahren
bschnitt „Reduktion".

finden im Vorangehenden die Überführung

von	in	Seite
hranilsäure	*Indigo*	*276*
licylsäure	*Oxyisophtalsäure*	*266*
urem Calcium	*Calciumkarbonat, Kohlensäure Wasserstoff*	*278*
olsulfosäure	*Amidophenol*	*272*
ltoldisulfosäure	*Amidodioxynaphtalinsulfosäure*	*274*
ltoldisulfosäure	*Dioxynaphtalindisulfosäure*	*267*
ltolsulfosäure	*Dioxynaphtalinsulfosäure*	*274*
lfosäure	*Amidophenolsulfosäure*	*273*
ondisulfosäure	*Isoanthraflavinsäure*	*266*
onsulfosäure	*Dioxyanthrachinon*	*264*
ndisulfosäure	*Oxyanthrarufinsulfosäure*	*270*
ndisulfosäure	*Tetraoxyanthrachinon*	*271*
	Oxyapocinchen	*267*
osäure	*Oxybenzoesäure*	*272*
osäure	*Phenol*	*261. 265. 267*
lfosäure	*Dioxybenzolsulfosäure*	*269*
lfosäure	*Trioxybenzol*	*269*
nzoesäure	*Dioxybenzoesäure*	*269*
htalsäure	*Oxyterephtalsäure*	*277*
'alinsulfosäure	*Naphtolsulfosäure*	*278*
lisulfosäure	*Oxychrysazinsulfosäure*	*271*
lisulfosäure	*Tetraoxyanthrachinon*	*271*
midobenzolsulfosäure	*Dimethylamidophenol*	*273*
phtylaminsulfosäure	*Dimethylamidonaphtol*	*267. 274*
rachinondisulfosäure	*Trioxyanthrachinonsulfosäure*	*270*
rachinondisulfosäure	*Tetraoxyanthrachinon*	*271*
m Calcium	*Calciumkarbonat, Kohlensäure, Methan*	*278*
	Gentisinsäure, Phoroglucin Essigsäure	*261*
l	*Kohlensäure*	*279*
lisulfosäure	*Naphtolmonosulfosäure*	*272*
lisulfosäure	*Dioxynaphtalin*	*265*
etrasulfosäure	*Naphtoltrisulfosäure*	*269*

[1] *n.* 57. 127. — [2] *Z.* 2. 22. — [3] *Z.* 5. 244.

von	in	[illegible]
Naphtalintetrasulfosäure	*Dioxynaphtalindisulfosäure*	2[illegible]
Naphtalintrisulfosäure	*Naphtoldisulfosäure*	269
Naphtoldisulfosäure	*Dioxynaphtalinsulfosäure*	270
Naphtolkarbondisulfosäure	*Dioxynaphtoesulfosäure*	272
Naphtylamindisulfosäure	*Amidonaphtolsulfosäure*	274
Naphtylamindisulfosäure	*Naphtoldisulfosäure*	274
Naphtylaminsulfosäure	*Amidonaphtol*	27[illegible]
Naphtylaminsulfosäure	*Naphtolsulfosäure*	27[illegible]
Naphtylamintrisulfosäure	*Amidonaphtoldisulfosäure*	27[illegible]
Nitrophenol	*Azophenol*	27[illegible]
Ölsäure	*Palmitinsäure, Essigsäure*	2[illegible]
Phenol	*Phloroglucin*	2[illegible]
Phenolkalium und Kohlensäure	*p-Oxybenzoesäure*	2[illegible]
Phenolnatrium und Kohlensäure	*Salicylsäure*	2[illegible]
Phenylamidoessigsäure	*Indigo*	275
Tolylglykokoll	*Methylindigo*	276
Trioxyanthrachinonsulfosäure	*Tetraoxyanthrachinon*	270

Bromieren.

Beschaffenheit des Broms.
Anwendungsweisen des Broms.
Abwägen des Broms.
Entfernung von Brom und Bromwasserstoffsäure aus Reaktionsgemischen.
Verhalten gegen Kautschuk.
Einwirkung flüssigen Broms.
Brom in Gasform.
Bromwasser.
Brom in Lösungsmitteln.
Brom in statu nascendi.
Addition von Brom.
Bromieren nahestehender Derivate.
Bromieren in Gegenwart von Überträgern.
Weitere Bromierungsmittel.
Einführung von Brom an Stelle von Chlor und Jod.
Das abweichende Verhalten von Chlor und Brom bei Substitutionen.

Man bromiert in den meisten Fällen mit reinem oder gelöstem Brom, sowie in Gegenwart von Bromüberträgern.

Als Bromüberträger haben Verwendung gefunden:

Aluminiumbromid, Aluminiumchlorid;
Eisen, Eisenchlorid, Eisenbromid;
Schwefel, Schwefelsäure

nebst einigen anderen aufser von ihren Entdeckern kaum verwendeten Körpern.

Aufserdem bromiert man mit Bromwasserstoff,[1] Bromkalk, Bromkupfer, Bromphosphor, Natriumhypobromit, sowie durch Austausch von Brom

[1] Die Darstellung der Bromwasserstoffsäure erfolgt am besten durch direkte Vereinigung von Wasserstoff und Brom, was noch verhältnismäfsig wenig bekannt ist. Diese allen anderen Methoden ihrer Gewinnung überlegene Darstellung ist aufserhalb Deutschlands patentiert. Ihre Ausführung im Laboratorium gestaltet sich folgender Art. Man leitet Wasserstoffgas in den Kolben *A*, welcher in einem Wasserbade steht, um ihn entsprechend anwärmen zu können. In diesen Kolben giebt man eine gröfsere Menge Brom, von dem man mittels des Scheidetrichters, wenn man sehr grofse Mengen Bromwasserstoffgas darstellen will, während des Prozesses nachfüllen kann. Das mit dem Bromdampf beladene Wasserstoffgas gelangt in das Rohr *C*, in welchem zwei oder drei Spiralen von Platindrahtnetz liegen. Erhitzt man nun dieses Rohr durch eine

Chlor und Jod. Vielleicht ist auch das bisher nicht angewendete Zinn-
omid geeignet, das jetzt so bequem herstellbar[1] ist.

Die Beschaffenheit des Broms.

)as käufliche Brom ist niemals rein. Nach REIMANN[2] enthält es bis
$^0/_0$ fremde Bestandteile, namentlich Bromoform.[3]

hinuntergestellte Flamme, so sieht man sehr bald auch im Innern desselben
amme entstehen, während gleichzeitig das rote Gasgemisch verschwindet und zu
farblosen Gase, dem Bromwasserstoffgas, verbrennt. Um das Zurückschlagen
Flamme im Rohre *C* bis in den Kolben *A* mit seinen unangenehmen Folgen
lich zu machen, sind die Platinspiralen in dasselbe gebracht. Das entstehende
'asserstoffgas passiert sodann den Turm *D*, der mit Glassplittern, auf die roter

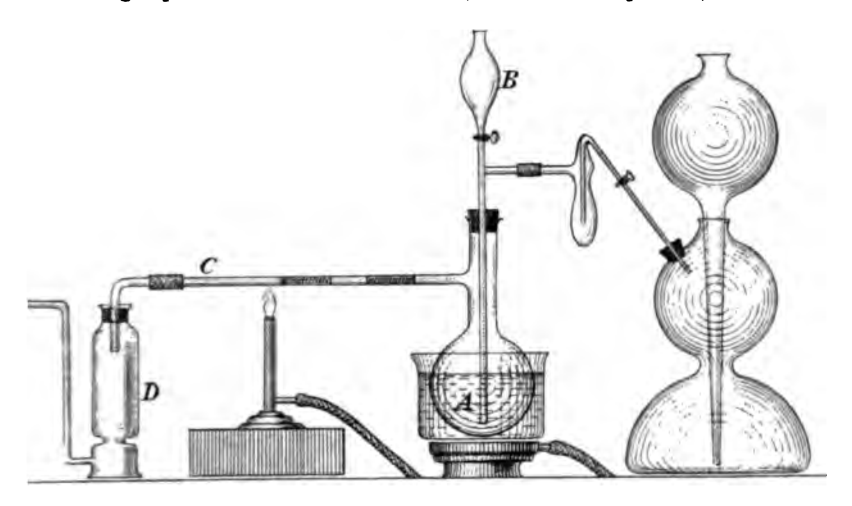


Fig. 108. Darstellung von Bromwasserstoff durch direkte Vereinigung von Brom und Wasserstoff.

ıor geschüttet wird, gefüllt ist. Dieser dient dazu, etwaiges überschüssiges Brom
zuhalten, das infolge zu starker Erwärmung von *A* mitgerissen sein könnte.
er kann man noch eine mit geschmolzenem Bromcalcium gefüllte Trockenröhre
ılten. Stellt man den Wasserstoffgasstrom entsprechend der verdampfenden
ıenge ein, so erhält man einen andauernden von Brom freien, also farblosen
von Bromwasserstoff. Versieht man den Brenner unter dem Wasserbade mit
Gasdruckregulator, so kann man den Apparat, wenn er erst richtig eingestellt
gar stundenlang ohne Aufsicht lassen. Das Bromwasserstoffgas fängt man in
r oder Eisessig u. s. w. auf, wenn es nicht als solches verwertet werden soll.
Iach MENDELEJEFF (*Grundlagen der Chemie.* Petersburg 1891. S. 546) ist das
ıche Gewicht der wässerigen Bromwasserstoffsäure je nach dem Gehalt an
ei 15° folgendes:

Gehalt an HBr	Spez. Gew.	Gehalt an HBr	Spez. Gew.
10 %	1,071	40 %	1,374
20 „	1,157	50 „	1,505
30 „	1,258	60 „	1,650

ie Darstellung der Chlorwasserstoffsäure finden wir im Abschnitt „Chlorieren",
Jodwasserstoffsäure im Abschnitt „Jodieren".

[1] *Zeitschr. f. anorgan. Chemie* 9. 365. — [2] *B.* 8. 792. — [3] *Ann.* 95. 211.

GESSNER[1] befreit es von seinem Chlorgehalt durch wiederholtes tüch
Schütteln mit destilliertem Wasser, worauf er es mit konzentrierter Sch
säure unter Beseitigung der zuerst übergegangenen Teile destilliert.

Man befreit Brom von dem in ihm enthaltenen Bromwasserstoff d
Destillation über durch Fällung gewonnenes Mangansuperoxyd oder Q
silberoxyd[2] und trocknet es durch Schütteln mit Schwefelsäure oder Z
von Phosphorpentoxyd. Stellt man aber noch weitere Ansprüche an
Reinheit, so kann man sich etwa des STASschen Verfahrens[3] bedienen, w
ohne grofse Mühe es leicht kiloweise chemisch rein herzustellen erlaubt.

Trocknes Brom wirkt viel schwächer als feuchtes, was aus THO
Bestimmungen[4] leicht erklärlich ist, aus denen folgt, dafs die Affinität zwi
Brom und Wasserstoff im trocknen Zustande = 8440^c, in Gegenwart
Wasser dagegen = 28376^c ist. So teilen denn auch ZINCKE und K
mit, dafs reines trockenes Brom auf Hexachlortriketon selbst bei längerem
hitzen auf 100° nicht reagiert; läfst man es aber in Gegenwart von W
wirken, so macht sich sofort Kohlensäureentwickelung bemerkbar, und
der Gleichung

$$C_6Cl_6O_3 + 2Br_2 + H_2O = C_5Cl_6Br_2O_2 + CO_2 + 2HBr$$

erhält man Hexachlordibromacetylaceton.[6]

Anwendungsweisen des Broms.

Man verwendet das Brom entweder direkt als Flüssigkeit, oder mild
seine Einwirkung dadurch, dafs man es in Dampfform oder in geeign
Lösungsmitteln gelöst mit den zu bromierenden Substanzen zusammenbri
Weiter läfst man es auch in statu nascendi seine Wirkung äufsern, und l
man es von ungesättigten Verbindungen addieren.

Daran soll sich dann die Betrachtung von Fällen schliefsen, die zeig
dafs die Darstellung mancher Bromderivate besser auf einem Umwege
durch die direkte Einwirkung von Brom auf das nächstliegende Ausgang
material geschieht. Denn während es oft sehr schwer hält, ja manchmal
möglich ist, einen Körper direkt zu bromieren, läfst sich dieses mit ein
ihm nahestehenden Derivat vielleicht ganz leicht ausführen. Dabei mufs
sich natürlich um ein Derivat handeln, dessen nachträgliche Überführung
die eigentlich gewünschte Verbindung nicht zu schwierig ist.

So vermochte KACHLER[7] bei Einwirkung von Brom auf Kampforons
kein Bromsubstitutionsprodukt zu erhalten. Ebensowenig erzielte HESS[8] ein
Erfolg, als er Phosphortribromür und Brom in Anwendung brachte. D
kam BREDT[9] auf indirektem Wege zu bromierten Derivaten dieser Säure,

---

[1] *B.* 9. 1507. — [2] *B.* 13. 1338.

[3] STAS. *Untersuchungen über die Gesetze der chem. Proportionen* etc., übersetzt von ARONSTEIN. Leipzig 1867. S. 161.

[4] *B.* 5. 770. — [5] *B.* 23. 235.

[6] Als weiterer Beweis, wie notwendig die Gegenwart von Wasser bei mit or
ganischen Körpern auszuführenden Reaktionen ist, sei noch angeführt, dafs nach
NEF (*B.* 25. 367) Natrium auf eine absolut ätherische Lösung von Phtalsäure, Bern
steinsäure u. s. w. nicht einwirkt, und ähnlich verhält sich Natrium nach Brühl bei
völliger Abwesenheit von Wasser gegen manche Alkohole wie Menthol, Borneol.

[7] *M. Ch.* 9. 708. — [8] *Dissert.* Leipzig. 1892. — [9] *Ann.* 299. 143.

sie erst ins Chlorid verwandelte, und dieses Chlorid dann mit der berechneten Brommenge so lange im Einschlufsrohr auf 120° erhitzte, bis die Farb des Broms verschwunden war. So wie Chloride lassen sich auch Ester un Silbersalze von Säuren wohl stets leichter bromieren als diese selbst.

Dieses ganz unerschöpfliche Thema der indirekten Darstellung von Körpern (siehe S. 218) hat man somit auch hier im Auge zu behalten. Man bedenke, um ein auf Bromierungen bezügliches Beispiel zu wählen, dafs jede Nitrogruppe durch Reduktion und nachherige Anwendun der SANDMEYERschen Reaktion, der wir weiterhin noch häufig begegnen werden, durch Brom ersetzt werden, wie also jede Orthonitroverbindun in die entsprechende Orthobromverbindung übergeführt werden kann, währen die direkte Einwirkung von Brom auf das Ausgangsmaterial vielleicht unte keinen bisher bekannten Verhältnissen den Orthokörper liefert. Hierbe handelt es sich noch um den direkten Ersatz einer Gruppe durch das Bromatom. Aber ebenso gut kann es angebracht sein, einen Kohlenwasserstof erst in die zugehörige Sulfosäure überzuführen, diese zu bromieren, und dan die Sulfogruppe, falls der Prozefs selbst sie nicht schon wieder entfernt ha nach der Bromierung nachträglich abzuspalten.

Abwägen von Brom. (Verhalten gegen Kautschuk.) Entfernung von überschüssig zugesetztem Brom aus Reaktionsgemischen Entfernung von Bromwasserstoffsäure aus Reaktionsgemischen.

Da das genaue Abwägen des Broms eine sehr unangenehme Operatio ist, wägt man lieber das ungefähr benötigte Quantum genau ab und berechne dann auf dieses die molekularen Mengen der anderen Materialien. Statt e abzuwägen, mifst man es auch wohl in einer Bürette ab, wobei Kenntni seines spezifischen Gewichts, welches 3,18 beträgt, Voraussetzung ist. Mi kleinen Flüssigkeitsmengen aller Art, deren genaues Gewicht man kenne will, also nicht nur mit Brom, wird man übrigens auch ganz allgemein s verfahren können, wie es FISCHER[1] für das Jodmethyl empfiehlt. Man läfs nämlich aus einer gewogenen kleinen Tropfflasche eine Anzahl Tropfen fliefse erfährt durch Rückwägen das Gewicht des einzelnen Tropfens, und gieb hernach die von diesen nötige Anzahl zu.

Weil Brom Kautschuk und Kork so sehr zerstört, vermeidet man dies an Apparaten, in denen analysenreine Präparate hergestellt werden solle gänzlich, und auch sonst möglichst. Die Vermeidung von Kautschuk u. s. w ist aber meist nur durch Einschleifen der Apparatenteile aufeinander erreichbar, wie wir es z. B. S. 313 sehen. Auch sei an dieser Stelle gleich da weitere, was für organisch-chemische Laboratorien hinsichtlich des Kautschuk von Interesse ist, im Zusammenhange mitgeteilt.

Nach KLASON[2] kann man Kautschuk und Korke gegen Chlorgas un wohl auch gegen nicht übermäfsig lange Einwirkung von Brom dadurc schützen, dafs man sie mit Vaselin überzieht. Werden Gummistopfen mi

[1] *B.* 31. 2564. — [2] *B.* 23. 330.

diesem Mittel eingerieben, so widerstehen sie seiner Einwirkung sehr la
und behalten sogar ihre Weichheit.

Nach BUNGE[1] absorbieren Gummistopfen beträchtliche Mengen v
Kohlenwasserstoffen.

Schliefslich sei nicht übergangen, dafs das Festhaften der vulkanisiert
Gummischläuche an messingenen Schlauchhähnen nach längerer unun
brochener Berührung, so dafs sie ohne Zerreifsen nicht mehr abgenom
werden können, nach LEVOIR seinen Grund in der Bildung von krysta
siertem Schwefelkupfer hat. Vorheriges Einreiben mit grüner Seife (ni
mit Fetten) verhindert aber dessen Bildung und damit diesen Übelstand.

Fast in allen Fällen entweicht doch bei der Einwirkung des Broms a
die organischen Körper Bromwasserstoffgas, und bei der Leichtflüchtigk
des Broms ist es nur, wenn man in Einschlufsröhren arbeitet, zu vermeid
dafs dieses Gas Bromdampf mitreifst. Man wird deshalb im allgemein
auf einen hierdurch herbeigeführten Verlust von mindestens 5 % der in
Arbeit genommenen Brommenge rechnen müssen.

Nach beendeter Bromierung entfernt man einen etwaigen Überschufs
von zugesetztem Brom durch Erwärmen, Durchleiten von Wasserdampf, Zu
gabe von schwefliger Säure bezw. Natriumbisulfitlösung oder Schütteln m
metallischem Quecksilber. Im letzten Falle ist zu beachten, dafs, wenn e
sich um eine wässerige Flüssigkeit gehandelt hat, aus der nunmehr das Brom-
derivat ausgeschüttelt werden soll, man nicht Äther zu diesem Zweck ver-
wenden darf, weil in ihn das Bromquecksilber mit übergeht.

Bei allen Substitutionen durch Brom bildet sich doch Bromwasserstoff.
Ist dieser der Reaktion nicht zuträglich, so sucht man ihn wohl mechanisch
durch gleichzeitig durchgeleitete Luft oder Kohlensäure zu entfernen. Mi
ganz anderer Zuverlässigkeit wird man aber seine Entfernung auf chemischem
Wege, nämlich durch Zugabe entweder von Calciumkarbonat zum Bromierungs-
gemisch oder von Oxydationsmitteln wie bromsaurem Kalium, Quecksilberoxyd
oder Bleioxyd erreichen, also in der Art, wie die Verwendung von Oxydations-
mitteln bei Jodierungen allgemein hinsichtlich der Jodwasserstoffsäure üblich
ist. Während nämlich die bei der Substitution entstehende Bromwasserstoff-
säure die Substitution als solche meist nicht hindert, und daher nur selten
unbedingt entfernt werden mufs, ist dieses bekanntlich hinsichtlich der bei
Jodierungen entstehenden Jodwasserstoffsäure nur in Ausnahmefällen nicht
nötig, worüber wir bei diesen das Nähere hören werden.

Auch hat KRAFFT[2] durch direkte Versuche die vorzügliche Wirksam-
keit der Methode erprobt. Als er bromsaures Kalium, Brom und Benzol im
Verhältnis der Gleichung

$$BrO_3H + 2Br_2 + 5C_6H_6 = 5C_6H_5Br + 3H_2O$$

zusammengab und genügend mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnte
Schwefelsäure, um das Kalium des bromsauren Salzes zu binden, zusetzte,
war die glatt verlaufene Reaktion nach 2 Stunden beendet, und die Ausbeute

[1] *B.* 23. R. 113. — [2] *B.* 8. 1044.

Brombenzol betrug 70—80 % der Theorie. Läfst man dagegen Brom und nzol selbst im Sonnenlichte direkt aufeinander einwirken, so erreicht man ar nach achttägigem Stehen höchstens eine Ausbeute von 50 % der eorie.[1] Doch sei nicht unterlassen zu bemerken, dafs die Methode von RAFFT hier nur als Beispiel dienen soll, indem wir sehen werden, dafs man ombenzol mit Hilfe von Bromüberträgern, deren Wirksamkeit erst nach RAFFTS Arbeit allgemein bekannt wurde, noch weit besser herstellen kann. e Methode, an sich betrachtet, ist eine Art von Mittelding zwischen der wendung von Brom als solchem und Brom in statu nascendi, auf welch ztere Benutzung des Broms wir noch ausführlich zurückkommen.

Eine ganz andere Art der Entfernung von Bromwasserstoffsäure ist die wähnte zuerst in patentierten Verfahren empfohlene Methode, in die zu omierende Flüssigkeit Marmorstücke zu geben, worüber wir aufser bei der omwasserstoffsäure noch ausführliches bei der Chlorwasserstoffsäure hören.

Einwirkung flüssigen Broms.

JACOBSEN[2] löste z. B. Metatoluylsäure direkt in viel überschüssigem om, dunstete nach 12 Stunden dessen Überschufs ab, brachte den Rückand mit Calciumkarbonat in Lösung und erhielt durch Ausfällen mit Salzure 2 Monobrommetatoluylsäuren.

Furil wird in Chloroformlösung selbst beim Kochen von Chlor oder om nicht angegriffen; als FISCHER[3] dagegen 1 Teil Furil in etwa 40 Teilen ; gekühltem Brom löste, erhielt er ein Additionsprodukt von der Formel $H_6Br_8O_4$.

PAAL[4] trug Phenylmethylfurfuran in überschüssiges Brom ein, dessen nperatur so niedrig gehalten wurde, dafs stets ein Teil von ihm gefroren ib. Nachdem das Reaktionsprodukt durch Stehen an der Luft alsdann n Brom und Bromwasserstoff befreit war, erwies es sich nach dem Umstallisieren als Bromphenylmethylfurfurantetrabromid $C_{11}H_9Br_5O$.

Da Brom bereits bei 58° siedet, wird man häufig in die Lage kommen, t demselben in Einschlufsröhren zu arbeiten. So erhielt DIEHL,[5] als er thrachinon mit Brom im Einschlufsrohr auf 350° erhitzte, unter starker rkohlung Pentabromanthrachinon.

Sein Vereinigungsbestreben ist aber öfters so grofs, dafs man es zu ch erhitzten Körpern fliefsen lassen kann, mit welchen es sich rascher rbindet, als seine Verflüchtigung eintritt. So liefs es GREIFF[6] in auf 170° hitztes Orthonitrotoluol eintröpfeln. Unter lebhafter Entwickelung von omwasserstoffsäure trat eine Reaktion ein, welche so viel Wärme erzeugte, ifs der Prozefs bei Anwendung von 200 g Material keine weitere äufsere ärmezufuhr erforderte. Nachdem in dieser Weise 2 Atome Brom eintragen waren, wurde die Operation unterbrochen, und die nach dem Erlten krystallinisch erstarrte Schmelze mit kohlensaurem Natrium behandelt. uren schieden hernach aus dieser Lösung die durch Umlagerung entstandene bromanthranilsäure ab. Auch REIMER erzielte, als er Benzylcyanid im

[1] *B.* 18. 606. — [2] *B.* 14. 2351. — [3] *B.* 13. 1338. — [4] *B.* 17. 2760.
[5] *B.* 11. 182. — [6] *B.* 13. 288.

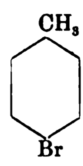
Kolben auf 170° erhitzte und Brom langsam zugab, eine heftige Einwirku indem sich nach der Gleichung

$$2\,C_6H_5.CH_2.CN + 2\,Br_2 = 4\,HBr + \begin{matrix} C_6H_5-C-CN \\ \| \\ C_6H_5-C-CN \end{matrix}$$

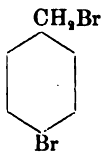
Dicyanstilben bildete, und BISCHOFF[1] schmolz 15 g Äthylbernsteinsäure einem Kölbchen und liefs unter allmählicher Steigerung der Temperatur 200° aus einem Kapillartrichter 16 g Brom zwecks erfolgreicher Bromier zufliefsen.

Das Orthoxylylenbromid, jene so aufserordentlich umsetzungsfähige an das Äthylenbromid erinnernde — Verbindung $C_6H_4<{CH_2Br \atop CH_2Br}$, d Dämpfe aber im Gegensatz zu diesem die Schleimhäute sehr angreifen, hält man nach PERKIN[2] am besten so, dafs man 50 g Orthoxylol im bade bis auf 125—130°, aber nicht höher, in einem mit Rückflufskü versehenen grofsen Kolben erhitzt, und langsam 160 g Brom zufliefsen l Nach beendeter Reaktion wird das Rohprodukt 24 Stunden in einem Be glase stehen gelassen, dann wird die Krystallmasse auf einem Thonteller gebreitet. Ausbeute 85—90 g, die aus Chloroform umkrystallisiert wer

Als SCHRAMM[3] Brom auf geschmolzenes Parabromtoluol



im Verhältnis der Molekulargewichte einwirken liefs, erhielt er Parab benzylbromid



in fast quantitativer Ausbeute.

KRAFFT und BEDDIES[4] fanden, dafs die Einwirkung des freien B auf hochmolekulare Fettsäuren, wenn man sie im Einschlufsrohr bei 130— sich vollziehen läfst, sich in einer im Verhältnis zum gewöhnlichen Ve von Substitutionsvorgängen sehr eigentümlichen und unerwarteten Weise, Wiedergabe aber hier zu weit führen würde, vollzieht. Wenn das auch sehr seltene Ausnahme ist, soll es dennoch nicht unerwähnt bleiben für Fall, dafs man auf ähnliche Ausnahmen stöfst.

Kann sich beim Bromieren einer Flüfsigkeit das in Berührung mit selbstentzündliche Monobromacetylen bilden, wodurch Explosion und trümmerung der Apparate einzutreten pflegt, so mufs während der Rea ein starker indifferenter Gasstrom durch die Gefässe geleitet werden.

---

[1] *B.* 24. 2015. — [2] *J. B.* 1888. 863.
[3] *B.* 17. 2922. — [4] *B.* 25. 488.

Brom in Dampfform.

ne sehr gemilderte Form der Einwirkung des Broms ist seine Verg in Dampfform. Man bringt zu dem Zweck die zu bromierende z neben das Brom unter eine Glasglocke. Diese Methode ist von r[1] für die Darstellung der Brombenzoesäure bereits im Jahre 1836 let worden, weil die direkte Einwirkung des Broms auf trockenes aures Silber zu heftig ist. Läſst man diese beiden Körper 24 Stunden nander stehen, so zieht hernach Alkohol die Brombenzoesäure aus, l Bromsilber zurückbleibt.

rsuche KEKULÉS,[2] in derselben Weise zur Brombernsteinsäure zu ı, hatten keinen Erfolg; es bildet sich wohl auch hier Bromsilber, rch Auskochen mit Wasser erhält man aus dem Gemisch nur unrte Bernsteinsäure zurück.

NDER und TOLLENS[3] verfuhren zur Überführung von Allylalkohol ompropylalkohol (also zur Addition von Brom an eine ungesättigte lung), zur Vermeidung der überaus heftigen direkten Wirkung des auf den Allylalkohol so, daſs sie eine Glasglocke umgekehrt in einen it Wasser gefüllten Eimer brachten. In diese gossen sie 180 g Allyl- und stellten dann eine flache Schale mit 400 g Brom hinein

$$CH_2{=}CH{-}CH_2.OH + Br_2 = CH_2Br{-}CHBr{-}CH_2.OH.$$

ocke blieb mit einer abgeschliffenen Glasscheibe bedeckt an einem ı Orte sich selbst überlassen, bis die Vereinigung stattgefunden und der Inhalt des Bromgefäſses sich ohne Reaktion mit dem Inhalt ɔcke mischen lieſs. Die 180 g Ausgangsmaterial lieferten ihnen so er nötigen Reinigung 190 g bei 210—214° siedenden Bibrompropyl- . Die gleiche Methode seiner Darstellung haben genau 20 Jahre BUCHNER und PAPENDIECK[4] benutzt, wobei sie molekulare Mengen terialien aufeinander wirken liessen. Aber sie reinigten ihr Rohpro- urch direkte Destillation im Vakuum, eine inzwischen so bequem ausgewordene Methode, und sie erhielten aus 500 g Allylalkohol jetzt bei 115—125° unter 13 mm Druck siedenden Dibrompropylalkohol 74,5% der Theorie.

CHMANN[5] teilt mit, daſs die Paraamidometatoluolsulfosäure, wenn sie Mol. Brom zusammengebracht wird, völlig nach der Gleichung

$$C_6H_3{<}\begin{matrix}CH_3\\SO_3H\\NH_2\end{matrix} + 4Br + H_2O = C_6H_2{<}\begin{matrix}CH_3\\NH_2\\Br_2\end{matrix} + H_2SO_4 + 2HBr$$

omtoluidin und Schwefelsäure zerfällt. Anwendung von mehr Brom ur Entstehung von Tribromtoluidin. Wird aber nur 1 Mol. Brom · Säure zusammengebracht, so gelingt es die Bromparaamidometalfosäure $C_6H_2Br{<}\begin{matrix}CH_3\\SO_3H\\NH_2\end{matrix}$ zu erhalten, wenn man dieses eine Molekül mdampf in die kalte wässerige Lösung der Amidosäure leitet. Zwar

. *pr. Ch.* 8. 258. — [2] *Ann.* 117. 122. — [3] *Ann.* 167. 224.
lnn. 273. 232. — [5] *Ann.* 173. 209.

wird unter gutem Umrühren in ein eiskalt gehaltenes Gemisch von 217 Brom und 20 Liter Wasser einfliefsen gelassen

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>NNa + Br_2 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>NBr + NaBr.$$

Das direkt abgeschiedene Bromphtalimid wird abfiltriert, mit Eiswasser ausgewaschen, und bei niedriger Temperatur getrocknet. Aus indiffer Lösungsmitteln kann es umkrystallisiert werden. Viel Wasser, namen warmes zersetzt es unter Rückbildung von Phtalimid und Entstehen unterbromiger Säure

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>NBr + H.OH = C_6H_4<^{CO}_{CO}>NH + BrOH.$$

AUWERS und BÜTTNER[1] liefsen auf 10 g Saligenin, das in einem h Liter Wasser gelöst war, bei niedriger Temperatur Bromwasser wirken, i sie zu dieser Lösung eine Lösung von 13 g Brom in etwa 2 Liter W unter Wasserkühlung zufliefsen liefsen. In geringer Menge bildete sic bromsaligenin, von dem abfiltriert wurde, worauf Äther der Flüfsigkeit Monobromsaligenin $C_6H_3{<}\begin{smallmatrix}Br & (1)\\ CH_2OH & (3)\\ OH & (4)\end{smallmatrix}$ entzog. Läfst man statt des einen leküls Brom zwei Moleküle Brom in gleicher Weise einwirken, so erhält Dibromsaligenin $C_6H_2{<}\begin{smallmatrix}Br & (1)\\ CH_2OH & (3)\\ OH & (4)\\ Br & (5)\end{smallmatrix}$.

Läfst man Bromwasser bei einer Temperatur von etwa 60° einw so entsteht Tribromphenolbrom in einer Ausbeute von 90%, macht sich statt einer einfachen Substitution eine tiefer eingreifende Wirkung beme Dieses braucht aber bei widerstandsfähigerem Ausgangsmaterial dur nicht der Fall zu sein, so teilt FISCHER[2] mit, dafs wenn man fein gepul Dibrompyvureid mit der zwanzigfachen Menge Bromwasser auf dem W bade erwärmt, es bald in Tribrompyvurin übergeht, das sich beim Er ausscheidet. Ausbeute 120% des Ausgangsmaterials. Viele Körper man in dieser Art einfach in Wasser aufschwemmen und durch zusatz bromieren. Es sei hier, wo sich zum ersten Male Gelegenheit bietet, gleich erwähnt, dafs derartige Reaktionen, bei denen also feste I in einer Flüssigkeit schwimmen, die mit dem betreffenden Reagenz sic setzen sollen, durch Schüttelmaschinen in ihrem Verlauf ganz wesentli schleunigt, und in ihrer Ausbeute verbessert werden, indem die Einwi eine viel vollkommenere werden mufs.

CLAUS[3] giebt an, dafs man die drei Clorbenzoesäuren, die sich b Einwirkung von Brom recht verschieden verhalten, leicht in ihre substitutionsprodukte überführt, wenn man die heifse Lösung ihrer Silbe mit Bromwasser versetzt. Dabei fällt die Orthochlorbrombenzoesäu während die Orthochlorbenzoesäure selbst auch bei längerem Erhitze Einschlufsrohr vom Brom so gut wie gar nicht verändert wird — a heifsen, wässerigen Lösung des orthochlorbenzoesauren Silbers nach von Brom beim Erkalten sofort in Krystallen aus.

---

[1] *Ann.* 302. 138. — [2] *Ann.* 239. 189. — [3] *B.* 5. 656.

Ja in manchen Fällen scheint wässeriges Brom allein zum Ziele zu führen. So wird nach CLAUS[1] die o-Brom-p-toluylsäure weder in Eisessig noch in Chloroformlösung, auch nicht unter Zuhilfenahme der verschiedensten Bromüberträger und des Erwärmens im Wasserbade weiter bromiert. Aber mit Wasser und Brom im Einschlufsrohr 4—5 Stunden auf 90—95° erhitzt, geht sie in eine Dibromtoluylsäure über, deren beide Bromatome in der Parastellung stehen, ohne dafs Isomere gebildet werden. Schon früher hatte REH[2] gefunden, dafs die o-Brombenzoesäure ebenfalls nur auf diesem Wege sich weiter bromieren läfst, dafs für diese Säure aber ein eintägiges Erhitzen auf 150—160° nötig ist. Ja p-Brombenzoesäure geht erst durch 10stündiges Erhitzen auf 200° vollständig ins Biderivat über, während nach zweitägigem Erhitzen auf 180° noch kaum eine Einwirkung wahrnehmbar ist.

Brom in Lösungsmitteln.

Zur Milderung der sehr heftigen Einwirkung des Broms löst oder verdünnt man es — abgesehen vom bereits besprochenen Wasser — in und mit folgenden Solventien:

Äther, Alkohol.
Bromkaliumlösung, Bromwasserstoffsäure.
Chloroform.
Eisessig, Essigester.
Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelkohlenstoff, Schwefelsäure.
Tetrabromkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff

oder mit Mischungen von diesen. Die Wahl des Lösungsmittels ist durchaus nicht immer gleichgültig, worauf im Anschlufs an Seite 135 von vornherein nochmals hingewiesen sei.

Aus dem gleichen die Reaktion mildernden Grunde löst man auch die der Einwirkung des Broms zu unterwerfenden Substanzen in für diese passend gewählten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, und man verfährt für gewöhnlich so, dafs man das gelöste Brom zur gelösten Substanz tropfen läfst oder den umgekehrten Weg einschlägt.

SPITZER[3] löste 2,466 g Pentamethylphloroglucin in 23 g absolutem Methylalkohol, liefs unter Kühlung langsam 2,316 g Brom zufliefsen und bekam so Monobrompentamethylphloroglucin.

Äthylalkohol kann man aber als Verdünnungsmittel nur dann verwenden, wenn Brom viel schneller auf die gelöste Substanz als auf ihn einwirkt. So verdünnte WALLACH 1 Volum Terpen mit 4 Volum Alkohol und 4 Volum Äther und gab allmählich 0,7 Teile Brom zu. Das entstehende Tetrabromid ist in Alkohol fast unlöslich, während er reichlich von den öligen Nebenprodukten löst, die sich stets gleichzeitig bilden.

CIAMICIAN und SILBER[4] gelang die Herstellung von Tetrabrompyrrol, abgesehen von sonstigen Methoden auch mittels unterbromigsauren Natriums (welche Methode zum Tetrachlorpyrrol führt), nicht, und der Körper blieb lange überhaupt unbekannt. Schliefslich wurde dann gefunden, dafs er mit

[1] *Ann.* 265. 372. — [2] *Ann.* 266. 207.
[3] *M. Ch.* 10. 110. — [4] *B.* 17. 1743 und 18. 1763.

Leichtigkeit und ohne Bildung von Zwischenprodukten in vorzüglicher Ausbeute entsteht, wenn man Brom direkt in alkoholischer Lösung auf Pyrrol wirken läſst, wobei man nur einen Überschuſs an Brom[1] zu vermeiden hat. Man versetzt daher zur Darstellung des Tetrabrompyrrols eine gut gekühlte alkoholische Lösung von 1 Teil Pyrrol in 30 Teilen Alkohol mit 6 Teilen Brom, verdünnt die Flüssigkeit mit der zehnfachen Menge Wasser, giebt so viel Natronlauge zu, daſs das abgeschiedene Tetrabrompyrrol wieder gelöst wird, und fällt nun die filtrierte klare Lösung mit schwefliger Säure. Pyrrolkarbonsäuren verhalten sich dem Pyrrol ganz entsprechend. Die gröſsere Beständigkeit der Alkylpyrrole macht es bei ihnen möglich, sogar wässerige Lösungen statt alkoholischer anzuwenden, und so wurde lange vor dieser bequemen Darstellung des Tetrabrompyrrols bereits von Bell[2] das Tetrabromäthylpyrrol erhalten. Immer wieder sehen wir, von welcher Wichtigkeit die Anwendung des richtigen Lösungsmittels ist. Hier genügt also einfach die mildernde Wirkung des Alkohols zur mühelosen Darstellung von Körpern, die in wässeriger Lösung nicht oder kaum und selbst auf Umwegen nicht erhaltbar sind.

Zufolge eines anderen Patentes werden 50 kg fein gepulvertes Dioxy-β-methylcumarinsäureanhydrid[3] in 200 kg Alkohol[4] suspendiert und unter Umrühren 83 kg Brom allmählich zuflieſsen gelassen. Die Masse erwärmt sich und erstarrt, nachdem ungefähr die Hälfte Brom eingetragen ist, zu einem dicken Brei. Ist alles Brom zugegeben, so erwärmt man ca. 1 Stunde auf 60°, gieſst die Masse in 1500 Liter kaltes Wasser, und filtriert nach einigem Stehen das abgeschiedene Dibromprodukt ab.

Kronfeld[5] fand, daſs salzsaures Amidonaphtochinonimid in wässeriger Lösung am besten durch eine Lösung von Brom in Bromkalium in einen gebromten Körper übergeführt wird.

Bamberger[6] kam folgender Art zum Diazobenzolperbromid. In eine aus 500 g Anilin dargestellte, sehr gut gekühlte Diazobenzollösung wurden unter stetem Umrühren und unter sorgfältiger Kühlung 1485 g Brom, in Bromkalium gelöst, eingetragen. Die Bromlösung enthielt auf je 720 g Wasser und 360 g Bromkalium 600 g Brom. Die zunächst ausfallenden Flocken verwandeln sich bald in eine halbfeste, dunkelrote, gegen Ende der Operation am Boden angesammelte Masse. Es genügt nicht, wie auch von anderer Seite[7] beobachtet worden ist, die theoretische Menge Brom, also 1290 g, zuzusetzen, da unter diesen Umständen ein relativ groſser Teil des Diazobenzols der Reaktion entgeht. Andererseits ist nicht empfehlenswert, auch die letzten Spuren desselben noch in das Perbromid überführen zu wollen, da hierzu anscheinend ein sehr beträchtlicher Bromüberschuſs nötig wäre.

Verwendet man Chloroform als Lösungsmittel, so kann der nicht seltene Gehalt desselben an Alkohol störend sein, indem er zur Entstehung sauerstoffhaltiger Körper aus sauerstoffreien[8] Veranlassung giebt.

---

[1] *D. R.-P.* 38423. — [2] *B.* 11. 1812.
[3] *B.* 16. 2127. — [4] *D. R.-P.* 52927.
[5] *B.* 17. 716. — [6] *B.* 27. 1275.
[7] *B.* 25. 3338. — [8] *Ann.* 285. 166.

Während sich bei der Bromierung des p-Oxybenzaldehyds auf wässerigem Wege ausschließlich das Dibromsubstitutionsprodukt $C_6H_2\begin{cases}CHO(1)\\Br\ (3)\\OH\ (4)\\Br\ (5)\end{cases}$ bildet gelingt die Darstellung des Monosubstitutionsproduktes $C_6H_3\begin{cases}CHO\ (1)\\Br\ (3)\\OH\ (4)\end{cases}$ bei Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel. Man löst dazu nach PAAL[1] 1 Teil p-Oxybenzaldehyd in dem 15 fachen Gewicht Chloroform unter Erwärmen, kühlt die Lösung ab, wobei etwas Aldehyd auskrystallisiert, und giebt nun die berechnete Menge Brom in Chloroform gelöst in kleinen Anteilen unter Schütteln und Kühlen zu. Das sich anfänglich ölig abscheidende Produkt geht allmählich unter Entwickelung von Bromwasserstoff in Krystalle des Bromoxyaldehyds über.

Die Leichtflüchtigkeit des Broms und der Lösungsmittel wird, wie bei Verwendung vom Brom selbst, häufig Einschlußröhren nötig machen. So erhitzte BISCHOFF[2] 36 g Äthylbernsteinsäureanhydrid mit 40 g Chloroform und 46 g Brom in solchen Röhren 5 Stunden auf 130—140°, nach welcher Zeit die Farbe des Broms verschwunden war. Hierauf wurde der Bromwasserstoff im Vakuum weggesogen und das Chloroform aus dem Wasserbade abdestilliert. Zurückblieb Bromäthylbernsteinsäureanhydrid.

Die beste Ausbeute an Bromanil erhält man, wenn man nach GRÄBE und WELTNER[3] 10 g gepulvertes Paraphenylendiamin in 40 ccm Eisessig löst, wobei man etwas erwärmen kann, und dann diese Lösung nach dem Erkalten zu 40 ccm Brom, welches sich in einem Kölbchen befindet, das durch Wasser gekühlt wird, fließen läßt. Man giebt sie ganz allmählich hinzu, damit so wenig Bromdämpfe wie möglich entweichen. Die bald fest werdende Masse rührt man von Zeit zu Zeit um, läßt über Nacht stehen und erwärmt den anderen Tag so lange auf dem Wasserbade, bis die Entwickelung von Bromwasserstoff und das Entweichen des geringen Überschusses an Brom beendigt ist. Jetzt giebt man Wasser zu, und nach kurzem Erwärmen mit diesem wäscht man aus. Das so erhaltene Produkt wird durch Oxydation mit Salpetersäure schließlich in Bromanil übergeführt (siehe im Kapitel „Oxydation"). Ausbeute 30—32 g Bromanil.

Tetrabromphenolphtalein[4] entsteht durch Zugabe eines Gemisches von 10 Teilen Brom mit 10 Teilen Eisessig, welches man langsam zur siedenden Lösung von 5 Teilen Phtalein in 20 Teilen Alkohol fließen läßt. Beim Erkalten krystallisieren etwa 7,5 Teile der Tetrabromverbindung aus. Der Rest kann aus der Mutterlauge durch Abdampfen gewonnen werden.

BÖTTINGER[5] fand es zweckmäßig, die Bromierung der Anhydropyrogallopropionsäure in einem Gemisch von Eisessig und Chloroform vorzunehmen. Die Reaktion führt zur dreifach und fünffach gebromten Säure.

Als gute Darstellung[6] des Tribromresorcins wird empfohlen, die Lösungen von 50 g Resorcin in 2 Liter Wasser und von 72 ccm Brom in 1 Liter

---

[1] *B.* 28. 2409. — [2] *B.* 24. 2016. — [3] *Ann.* 263. 32. — [4] *Ann.* 202. 78.
[5] *B.* 16. 2411. — [6] *M. Ch.* 4. 227.

Salpetersäure zu mischen, und den entstandenen Niederschlag hernach aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren.

Ein besonders brauchbares Lösungsmittel für Bromierungszwecke ist, wie WOLFF[1] gefunden, die Salzsäure.

Giebt man zu einer einige Grade unter Null abgekühlten Lösung von 3 Teilen Lävulinsäure in 12 Teilen konzentrierter Salzsäure tropfenweise 4 Teile Brom und sorgt durch stetes Umschütteln des Gefäſses dafür, daſs das Brom sofort in Lösung geht, läſst die Flüssigkeit sodann bis zur völligen Entfärbung bei niederer Temperatur stehen, gieſst dieselbe in viel kaltes Wasser und filtriert von eventuell ausgeschiedener Dibromlävulinsäure ab, so geht beim Ausschütteln mit Äther in diesen Monobromlävulinsäure über. Sie ist zu ihrer Reinigung aus viel siedendem Schwefelkohlenstoff umzukrystallisieren. Bedient man sich an Stelle der konzentrierten Salzsäure als Lösungsmittel des Äthers oder Chloroforms, so geht die Reaktion stets zu weit und führt fast ausschlieſslich zur Bildung von Dibromlävulinsäure.

GANS gelang es im Anschlusse daran, durch Bromieren der Brenztraubensäure in salzsaurer Lösung — 1 Teil Säure vom Siedepunkt 165° bis 170° und 4 Teilen konzentrierte Salzsäure — bei etwa 12—15° die bis dahin vergeblich gesuchte Monobrombrenztraubensäure darzustellen. Aber auch zur Gewinnung von Dibrombrenztraubensäure scheint das Verfahren das beste zu sein. Man hat für diesen Zweck nur nötig, die berechnete Menge Brom bei 30—35° zur Einwirkung kommen zu lassen.

MICHAEL[2] zeigte, daſs, wenn man 1 Mol. Essigsäure, 1 Mol. Brom und etwas Schwefelkohlenstoff in völlig trockenem Zustande am Rückfluſskühler erhitzt, bis die Bromwasserstoffentwickelung aufhört, man bis 90 % der theoretischen Menge an Monobromessigsäure erhält. Das Entweichen der Bromwasserstoffsäure erfordert hier wie also bei allen Bromierungen die Anwendung von Brom in geringem Überschuſs (ca. 5 %).

Für die Homologen der Essigsäure ist dies Verfahren nicht anwendbar. Dagegen fand MICHAEL,[3] daſs deren Chloride nach dieser Methode bromiert werden können (siehe weiterhin die VOLHARDsche Methode, die auf Gegenwart von Phosphor beruht). Man erhitzt das Chlorid zu dem Zweck mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom, um das bromierte Derivat zu bilden, und ziemlich viel Schwefelkohlenstoff in einem Kolben, der mit Rückfluſskühler versehen ist, bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwickelung. Brom und Schwefelkohlenstoff müssen auch hier gut trocken sein. Durch Eingieſsen des bromierten Chlorids in Wasser erhält man die Säure, in Alkohol den entsprechenden bromierten Ester. MICHAEL bromierte nach der Methode z. B. 200 g Buttersäurechlorid in etwa 10 Stunden, und erhielt schlieſslich nahezu die berechnete Menge Brombuttersäureester.

Verschiedenheit der Erfolge je nach den angewandten Lösungsmitteln.

Die sich anreihenden Mitteilungen sollen weitere Beläge für die Abhängigkeit vieler Reaktionen vom angewandten Lösungsmittel sein.

---

[1] *Ann.* 264. 233. — [2] *B.* 10. 1823. — [3] *Am. Ch.* 5. 203.

Bei seinen Versuchen, Aldehyd zu bromieren, fand PINNER,[1] daſs, wenn
ın ihn in Form von Paraldehyd mit Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlor-
hlenstoff mischt, sich keine analysierbaren Substanzen gewinnen lassen,
hl aber solche erhalten werden, wenn man den Paraldehyd mit etwas mehr
ı seinem doppelten Gewicht Essigester verdünnt. Er kam so zum Dibrom-
d Tribromaldehyd.

Kocht man nach SCHUNK und RÖMER[2] Flavopurpurin mit einer Lösung
n Brom in Schwefelkohlenstoff, so tritt keine Reaktion ein. Löst man da-
gen Flavopurpurin in kochendem Eisessig und fügt Brom hinzu, so erhält
an nach dem Erkalten Nadeln von Tribromflavopurpurin.

HANTZSCH und MAI[3] fanden, daſs man p-Bromphenol in einer Ausbeute
n mindestens 85 $^0/_0$ der Theorie erhält, wenn man in Schwefelkohlenstoff-
sung bromiert, während die bis dahin übliche Methode, die Eisessig ver-
ndete, weit schlechtere Ausbeuten liefert.

Wie sehr verschieden derselbe Körper vom Brom je nach den Lösungs-
itteln angegriffen werden kann, mag noch folgende Mitteilung von BAEYER
d BLOEM[4] zeigen. Das Acetylamidoderivat des Acetophenons liefert in
egenwart von Wasser oder Eisessig ein im Kern bromiertes Produkt.
immt man dagegen die Bromierung in Chloroform oder Schwefelsäurelösung[5]
r oder setzt man die Substanz Bromdämpfen aus, so findet der Eintritt
s Broms an zwei Stellen, im Kern und in der Seitenkette, statt, und man
hält das Dibrom-m-Brom-o-acetylamidoacetophenon

$$C_6H_3Br\!<\!{}^{COCHBr_2}_{NH.CO.CH_3}\,.$$

Brom in statu nascendi.

Will man Brom in statu nascendi zur Einwirkung bringen, so giebt
an zur Lösung des betreffenden Körpers bromsaures Salz und Bromwasser-
offsäure, oder Natriumbromid und Natriumbromat und setzt schlieſslich die
ach der Gleichung

$$5\,NaBr + NaBrO_3 + 6\,H_2SO_4 = 6\,NaHSO_4 + 3\,H_2O + 6\,Br$$

ötige Menge Schwefelsäure[6] zu. Oder endlich löst man Brom in Natron-
uge (Kalilauge), und säuert hernach diese Lösung an, worauf das aus dem
Iypobromit wieder freigemachte Brom ebenfalls in statu nascendi zur Ein-
irkung gelangt.

HEINICHEN[7] konnte bei der Darstellung der Dibromsulfanilsäure, wozu
r teils von der Sulfanilsäure selbst, teils von deren Bariumsalz ausging, nur
enn er mit Brom in statu nascendi arbeitete, die Bildung von Tribromanilin,
ssen Entstehen die anderen von ihm angewandten Methoden veranlaſsten,
anz vermeiden. Zu dem Zweck verwendet er entweder eine frisch bereitete
uflösung von Brom in Natronlauge, die er verdünnt der mit der nötigen
enge Salzsäure vermischten Sulfanilsäure langsam zutröpfelt, oder brom-
ures Salz, indem er der Sulfanilsäure die entsprechende Menge Bromwasser-
offsäure zusetzt. Er löste z. B. 17,3 g Sulfanilsäure in 500 ccm heiſsem

---

[1] *Ann.* 209. 48. — [2] *B.* 10. 1823. — [3] *B.* 28. 978. — [4] *B.* 17. 996.
[5] *M. Ch.* 10. 813. — [6] *D. R.-P.* 26642. — [7] *Ann.* 253. 269.

Wasser und gab 37,6 g einer 43 prozentigen Bromwasserstoffsäure zu. In diese Mischung wurde unter Umrühren eine Lösung von 11,1 g $KBrO_3$ in 250 ccm Wasser einlaufen gelassen. Dauer der Bromierung 30 Minuten. Ausbeute 90 %; bei Anwendung der Lösung von Brom in Natronlauge erhielt er sogar 95 %.

Natürlich vermag Brom in statu nascendi auch oxydierend zu wirken, indem durch Wasserzersetzung in Gegenwart der oxydierbaren Substanz $H_2O + Br = 2HBr + O$ Oxydation an Stelle von Bromierung eintritt. So teilt VAUBEL[1] mit, daſs naszierendes Brom Brenzkatechin und Hydrochinon oxydiert, während Resorcin bei dessen Einwirkung 3 Atome Brom aufnimmt. Wir sehen hier den groſsen Einfluſs der Stellungsisomerie auf den Verlauf einer Arbeitsmethode. Unter Bedingungen, unter welchen die Ortho- und Paraverbindung oxydiert werden, wird die Metaverbindung bromiert.

Fügt man nach SLOSSON[2] bei 0° eine alkalische Hypobromitlösung, bestehend aus 14—18 g Kaliumhydroxyd, 140—180 g Wasser und 16 g Brom, zu einer gesättigten wässerigen Lösung von Acetanilid, so bleibt die Flüssigkeit auch längere Zeit klar, es findet keine Reaktion statt. Säuert man aber mit verdünnter Essigsäure an, so wird Acetparabromanilid

$N<^{H}_{C_2H_3O}$

(Benzolring)

Br

in quantitativer Ausbeute niedergeschlagen.

PRAGER[3] rührte 100 g α-Acetnaphtalid $C_{10}H_7NH.C_2H_3O$ mit Wasser an, setzte eine Lösung von 85 g Brom in 70 g Natronlauge von 30 % zu, und fügte zur Mischung allmählich 75 g Salzsäure von 26 %. Während des Zusatzes der Salzsäure wurden durch Rühren mit einem Pistill die sich bildenden Klümpchen zerdrückt. Hierauf ward der schwach gelbe Brei abgesogen, mit Wasser ausgekocht, und aus Alkohol umkrystallisiert, worauf die Ausbeute an krystallisiertem Bromacetnaphtalid $C_{10}H_6BrNH.C_2H_3O$ wenig zu wünschen übrig lieſs.

Die oxydierende Wirkung des naszierenden Broms kann sich natürlich bei mancherlei Reaktionen sehr störend erweisen. Auch in solchen Fällen mag dann die Benutzung nahestehender Derivate häufig diese Schwierigkeit beseitigen können, wie folgendes Patent lehrt. Es schlieſst sich gewissermaſsen an die SLOSSONsche Bromierung des Acetanilids und PRAGERsche Bromierung des Acetnaphtalids an. Hier muſs man ja auch durch Verseifung des Acetylprodukts quantitativ Parabromanilin und Bromnaphtylamin erhalten, welches wohl die beste Methode zu deren Darstellung sein wird.

Will man mittels naszierenden Broms (natürlich auch Chlors) Amidobasen bromieren (chlorieren), so sind die Erfolge durch die gleichzeitige Oxydationswirkung unerfreuliche, heiſst es daher auch in diesem Patente.[4] Das ändert sich aber, wenn man statt vom Amidokörper von einem Acetylderivat ausgeht, das man hernach verseift.

[1] *J. pr. Ch.* 2. 48. 75. — [2] *B.* 28. 3266. — [3] *B.* 18. 2159. — [4] *D. R.-P.* 97101.

Man kommt dann mit der theoretischen Menge, also 2 Mol. Brom oder **or aus**, und zwar tritt das Halogen dem Patent zufolge in die Ortho- **lung zu** den Amidogruppen, während SLOSSON Parabromanilin erhielt.

So ist die Darstellung von Dibrombenzidin folgende: 26,8 kg Diacet- **zidin** werden in 55 kg Schwefelsäure von 66° B. gelöst und durch Aus- **ßen** in 400 Liter Wasser in feiner Suspension erhalten.

$$\begin{matrix} & Br & & Br & \\ {}^{H}_{C_2H_3O}{>}N- & \langle\quad\rangle & - & \langle\quad\rangle & -N{<}{}^{H}_{C_2H_3O} \end{matrix}$$

dieselbe läßt man unter Kühlung und stetem Rühren 300 Liter einer **terbromigsauren** Natronlösung, die im Liter 160 g aktives Brom ent- **lt**, einfließen. Gleich beim Beginn der Reaktion tritt Tiefdunkelfärbung **f**, und das Endprodukt der Reaktion stellt einen fast schwarzen Nieder- **lag** dar.

Zur Reinigung kocht man ihn nach dem Filtrieren einige Zeit mit ver- **nnter** Sodalösung, die alles anhaftende Brom aufnimmt, und erhält so die **mierte** Acetylbase als schwach gelb gefärbtes Krystallpulver. Zur Ver- **fung** kocht man 1 Gewichtsteil des Diacetylderivates 12—15 Stunden mit 3 Teilen 35prozentiger Salzsäure, oder besser 1 Teil Acetylverbindung ; ungefähr der doppelten Menge 50prozentiger Schwefelsäure. Die freie **se ist** nicht luftbeständig, ihre salzsauren und schwefelsauren Salze sind Gegensatze zu denen des Benzidins in heißem Wasser leicht löslich.

Addition von Brom an ungesättigte Verbindungen.

Von MICHAEL[1] rühren die folgenden Allgemeinbemerkungen über die **sführung** von Bromadditionen her, die wir als wertvolle Fingerzeige für **e Halogenadditionen** hier wiedergeben.

Die Bromaddition an ungesättigte Körper wurde zuerst durch Stehen- **sen der Substanz** in einer Atmosphäre von Brom, bis dieselbe um die **rechnete** Gewichtsmenge zugenommen hatte, ausgeführt. Dies liefert jedoch **ist keine** sehr reinen Produkte. Hierfür haben wir das Beispiel des **brompropylalkohols** (S. 287) schon kennen gelernt. Später versuchte man, **zu** bromierende Substanz in einem Mittel zu lösen, das unter den an- **wandten Bedingungen** vom Halogen nicht oder schwierig angegriffen wird, **d im Falle** die Addition sich nicht im Tageslicht vollzog, sie in Ein- **hmelzröhren** bei höherer Temperatur vorzunehmen gestattete. Dieses Ver- **hren läßt** sich nun nach MICHAEL in zweifacher Art modifizieren. Zunächst **das Prinzip** des Lösens nur dann richtig, wenn der betreffende Körper **mlich** leicht löslich ist. Anderenfalls sollte man es nicht versuchen, den- **lben aufzulösen**, sondern nach einem Mittel suchen, worin das Additions- **odukt** löslich ist. Der Vorgang besteht in diesem Falle darin, daſs ein **einer Teil** der Substanz sich auflöst. Es findet eine Addition statt und **n gehen** darauf folgend Lösung und Addition vor sich, bis man eine Lö-

[1] *J. pr. Ch.* 2. 52. 291.

sung des Additionsproduktes bekommt. Weiter ist es ein Irrt
Addition, falls sie sich nicht im zerstreuten Tageslicht vollzieht, bei
Temperatur vorzunehmen, da sie in fast allen solchen Fällen durch
bestrahlung gelingt. Dieses letztere Verfahren bietet auch den ge
hoch zu veranschlagenden Vorteil, dafs man beliebig grofse Mengen
auf einmal in Arbeit nehmen und den Vorgang statt im Einschlufs
in einer Stöpselflasche vollziehen lassen kann, sowie dafs man n
reineres Produkt gewinnt. Diese seine Anschauungen hat er durch z
Beispiele belegt, von denen wir einige hier anreihen.

Zur Darstellung der gewöhnlichen $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure soll
Crotonsäure $CH_3—CH=CH—COOH$ in einer grofsen Quantität S
kohlenstoff auflösen, und allmählich eine mit demselben Reagenz v
Bromlösung hinzufügen. Da aber die entstehende $\alpha\beta$-Dibrombutter
Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist, so braucht man nur die Kroton
eine Stöpselflasche zu bringen, mit wenig CS_2 zu übergiefsen, alsdann
rechnete Menge mit dem gleichen Volum CS_2 verdünnten Broms hinzu
und das Gemisch in einem grofsen Becherglase unter Wasserkühl
Lichtwirkung auszusetzen. Die Addition findet hierauf schon an helle
schnell statt, und deshalb soll man die Lichtintensität sogar so wähl
die Vereinigung zur Dibrombuttersäure $CH_3—CHBr—CHBr—COO$
gar zu schnell erfolgt.

Bei der Darstellung des Zimtsäuredibromids läfst sich der Vo
Verfahrens besonders erkennen. In diesem Falle hatten FITTIG und E
ebenfalls Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel angewandt. Weil si
die Zimtsäure hierin nur wenig löst, ist die Darstellung gröfserer
Dibromürs auf diesem Wege sehr umständlich. Da sich jedoch di
bindung leicht in Äther löst, konnte MICHAEL folgender Art l
Mengen von ihr bequem darstellen. Er übergiefst dazu 100 g Z
$C_6H_5—CH=CH—COOH$ mit 200—250 ccm trockenem Äther, k
Gefäfs mit Eiswasser, und bringt im zerstreuten Tageslicht die be
Menge Brom hinzu. Die Addition ist bei Lichtwirkung aufserordentl
pfindlich, und man darf das Gemisch der direkten Sonnenbestrahl
kurze Zeit aussetzen. Besser ist es sogar, das Gefäfs nur in helles ze
Licht zu stellen, da auch in diesem Falle die Reaktion ziemlich r
sich geht. Nach dem Verschwinden des freien Broms wird der Ä
destilliert, worauf fast die theoretische Menge reinen Zimtsäuredi
$C_6H_5—CHBr—CHBr—COOH$ vom Schmelzpunkt 195° zurückbleibt

PICTET[3] kam zum reinen Isodibrombernsteinsäureanhydrid dera

er eine Lösung von Maleinsäureanhydrid
$$\begin{matrix} H—C—CO \\ \Vert \\ H—C—CO \end{matrix}\!\!>\!O$$
und Brom in
form im Einschlufsrohr auf 100° erhitzte. MICHAEL kam viel b
folgender Art zu ihm. Das gepulverte Anhydrid wird mit trockenem
form übergossen und die berechnete Menge Brom hinzugefügt. Die
wird nun unter Wasserkühlung der direkten Sonnenbestrahlung, bi
färbung eingetreten ist, ausgesetzt. Meistens scheidet sich ein we
dibrombernsteinsäure ab. Die davon abgegossene Flüssigkeit wird a

[1] *Am. Ch.* 2. 12. — [2] *Ann.* 195. 140. — [3] *B.* 13. 1670.

rbade vom Chloroform befreit, und, im Falle es sich um die Dar-
ıg der Säure handelt, der Rückstand etwa mit dem gleichen Volum
r vermischt, wobei man durch Abkühlung dafür sorgt, dafs keine heftige
ion vor sich geht. Man erhält eine breiige Masse, die nach dem Ab-
n und Auswaschen mit wenig Wasser die fast reine Isodibrombernstein-
darstellt.

Weit schwieriger gestalten sich nach MICHAEL die Fälle, wenn man mit
ı Körper wie Fumarsäure

$$\begin{array}{c} HOOC—C—H \\ \| \\ H—C—COOH \end{array}$$

arbeitet, der, selbst wenn
ihn mit Brom erhitzt, dieses nicht direkt addiert, und der auch ein schwer-
hes Additionsprodukt giebt. Zwar erfolgt grade in diesem Falle die
ition leicht, wenn etwas Wasser[1] zugegen ist, aber reine Dibrombern-
säure läfst sich so nur beim Arbeiten mit kleinen Mengen gewinnen,
seren Mengen bleibt stets unveränderte Fumarsäure beigemischt. In
m Falle verwendete er nun mit bestem Erfolg Eisessig als Lösungs-
el, da dieser auch bei 100° nicht von Brom angegriffen wird, und er-
te die eisessigsaure Lösung mit etwas überschüssigem Brom 8 Stunden
Wasserbade. Selbst mit mehr als 200 g Fumarsäure als Ausgangsmenge
n man so von ihr freie Dibrombernsteinsäure in einer Ausbeute von 205
210% des Ausgangsmaterials erhalten.

Bei so empfindlichen Körpern, wie der Allozimtsäure, können auch
m einfachen Addieren von Brom schon Umlagerungen eintreten, wie
RMANNS[2] Mitteilungen zeigen. Er löste den Allozimtsäuremethylester
15fachen Gewicht trockenen Schwefelkohlenstoffs, und liefs die für gleiche
lekule berechnete Brommenge durch einen äufserst engen kapillaren Heber
r Abkühlung und häufigem Umschütteln des Gefäfses so langsam zu-
en, dafs das Zusammenbringen der Reagentien mehrere Stunden in An-
ch nahm. Die Absorption des Broms ging ohne Bromwasserstoffentwicke-
g vor sich. Da aber schliefslich völlige Entfärbung noch nicht einge-
n war, wurde bis zum nächsten Tage stehen gelassen, wo diese erreicht,
r auch eine Spur Bromwasserstoff gebildet war. Die um diese Zeit aus-
hiedenen Krystalle erwiesen sich als Zimtsäuremethylesterdibromid. Beim
illigen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs schied sich noch mehr von
n aus, so dafs also der gröfste Teil des Allozimtsäureesters in das
hörige Zimtsäurederivat übergegangen war. Beim völligen Verdunsten
s Schwefelkohlenstoffs aber blieb ein halbkrystallinisch öliger, zäher Rück-
d, welcher auf Porzellan abgesogen wurde. Kalter Petroläther löst nun
säureesterdibromid gar nicht, und durch Extrahieren mit ihm wurde
n das aus ihm hernach auskrystallisierende eigentlich gesuchte Allozimt-
methylesterdibromid $C_9H_7Br_2O_2—CH_3$ erhalten.

Es kommt auch vor, dafs sich Bromadditionen in Gegenwart von Lösungs-
eln überhaupt als unausführbar erweisen, weil bei gewöhnlicher Temperatur
der Substanz zu wenig gelöst wird, in der Wärme das addierte Brom
r sogleich als Bromwasserstoff wieder abgespalten wird. Derartiges be-
chteten z. B. ELBS und BAUER[3] beim p-Dinitrostilben. Sie fanden als

[1] *Ann. Suppl.* 1. 131 und *B.* 18. 676. — [2] *B.* 24. 1108.
[3] *J. pr. Ch.* 2. 34. 344.

beste Additionsbedingung schliefslich die, dafs sie das Material neben unter Glasschalen stellten. Wenn auch so die Addition im Laufe Tage befriedigend verläuft, wird sie aber selbst im Sonnenlicht nie quan

Die Anlagerung von Brom an ungesättigte Verbindungen verläuf durchaus nicht immer glatt, wenigstens konnte BENNET[1] kein Additi dukt der Dichlorakrylsäure erhalten. ANDREWS[2] kam zu ihm aber, die Dichlorakrylsäure mit einem Mol. Brom auf 100° erwärmte. Da farblose Reaktionsprodukt war die erwartete Dichlordibrompropio HENRY[3] hat durch direkte Addition an das Dipropargyl $CH\equiv C-C$ $CH_2-C\equiv CH$ sogar das Oktodipropargylbromid $C_6H_6Br_8$ erhalten. Fr giebt hinwiederum an, dafs Trimethylen sich nur langsam mit Brom Trimethylenbromid verbindet.

Während derartige Reaktionen also, wie wir im vorangehenden im allgemeinen durch Sonnenlicht günstig beeinflufst werden, sind doch hiervon Ausnahmen bekannt. Man kann z. B. die Orthonitrozimt ganz wie die Zimtsäure bromieren, indem man sie in flüssiges Brom trägt oder Bromdämpfe auf sie wirken läfst. Merkwürdigerweise verh aber das Licht die Aufnahme der Dämpfe, da nach FRIEDLÄNDERS[5] achtungen Nitrozimtsäure im Bromdampfe, dem Sonnenlichte ausgesetzt gut wie gar nicht an Gewicht zunimmt. Wie WISLICENUS[6] bewiesen ha hält man, was von grofsem theoretischen Interesse ist, Angelicasäuredib nur, wenn man die Bromaddition an die Säure im Dunkeln sich voll läfst, während das isomere Tiglinsäuredibromür, wenn man im Tagesl arbeitet, entsteht. Ausführliche Untersuchungen über den Einflufs des Li auf den Verlauf der Reaktion bei der Einwirkung der Halogene auf a tische Verbindungen lieferte ferner SCHRAMM.[7] Wie sehr auch hier Erfolg von der Arbeitsweise abhängen kann, sollen uns die Mitteil PINNERS[8] lehren. Es war im Laufe der Jahre bekannt geworden, durch Addition von Brom an die Tetrolsäure $CH_3.C\equiv C-COOH$ 2 iso Dibromkrotonsäuren $CH_3-CBr=CBr-COOH$ entstehen. PINNER fand dafs sich im Dunkeln die bei 94°, im Sonnenlicht die bei 120° schmelz Modifikation bildet. Aufserdem zeigte sich aber auch ein grofser Ei der Lösungs- bezw. Verdünnungsmittel auf den Verlauf der Reaktion. Arb man mit in Chloroform gelöster Tetrolsäure, der man bei 0° mit Chlorof verdünntes Brom zufügt, so erhält man ausschliefslich Dibromkroton Da Brom, wenn auch langsam, auf Chloroform einwirkt, glaubte er gut d zu thun, das Chloroform durch Kohlenstofftetrachlorid zu ers fand aber, dafs die Reaktion dann weiter geht.

Sollte das vielleicht öfter der Fall sein?

Wendet man also Tetrachlorkohlenstoff an, so erhält man im Licht Hauptprodukt stets Tribromkrotonsäure, und wenn die Einwirkung ober 0° erfolgt, sogar etwas Tetrabromkrotonsäure.

Auch WALLACH[9] hat das Pinen in Tetrachlorkohlenstofflösung l aufnehmen lassen und im gleichen Lösungsmittel liefsen ASCHAN und Bam den Methylester des Oxymethylenkampfers 1 Mol. Brom addieren.

---

[1] *B.* 12. 656. — [2] *B.* 14. 1679. — [3] *J. pr. Ch.* 117. 231. — [4] *M. Ch.* 2.
[5] *B.* 13. 2257. — [6] *Ann.* 272. 93. — [7] *M. Ch.* 8. 101.
[8] *B.* 28. 1877. — [9] *Ann.* 264. 3. — [10] *B.* 27. 2403.

chliefslich haben wir zu erwähnen, dafs manchen zweibasischen Säuren oppelbindung, nämlich denjenigen mit dem Atomkomplex $>C=C<{COOH \atop COOH}$ dditionsfähigkeit für Brom abgeht. Näheres über diesen Gegenstand IEBERMANN[1] mitgeteilt.

Bromierung nahestehender Derivate.

In den vorangehenden Mitteilungen konnten wir schon nicht vermeiden, ne Fälle anzuführen, in denen es vorteilhafter war nahestehende Derides Ausgangsmateriales an Stelle von ihm selbst zu bromieren. Es delte sich dabei um die Bromierung des Chlorides einer Säure (Seite 294) dieser selbst, sowie von Acetylderivaten statt der freien Amidobasen e 296). Hier sollen sich nun Sulfosäuren und Karbonsäuren anreihen. Die häufiger beobachtete Erscheinung, dafs aromatische Sulfosäuren bei Einwirkung von Brom gebromte Kohlenwasserstoffe liefern, ist zuerst KELBE[2] als ziemlich allgemein gültige Reaktion erkannt worden. Durch wirkung von Brom auf eine im Dampfbade erhitzte Lösung von 39,5 g mıolsulfosaurem Natrium erhielt er 28,5 g Bromcymol, während die theosche Ausbeute 31,3 g betragen hätte.

$$SO_2<{C_{10}H_{13} \atop OH} + Br_2 + H_2O = H_2SO_4 + HBr + C_{10}H_{13}Br.$$

Und zwar geht diese Reaktion um so leichter von statten, je rascher betreffende Kohlenwasserstoff von Brom angegriffen wird. Sie wird sich in den Fällen empfehlen, in welchen die direkte Einwirkung von Brom die Kohlenwasserstoffe zu heftig verläuft. (Die Erfolge mit Chlor sind wenig zufriedenstellend.)[3]

Auch BAUER[4] kam zum Brombutyltoluol

(Benzolring mit CH_3, Br, C_4H_9), indem er in der Butyltoluolsulfosäure (Benzolring mit CH_3, SO_3H, C_4H_9)

Sulfogruppe durch Brom ersetzte. Zu diesem Zwecke liefs er bei 50 bis in die wässerige Lösung des butyltoluolsulfosauren Natriums oder in die freien Sulfosäure die berechnete Menge Brom, welches in Bromwasserstoffsre gelöst war, und zwar 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Sulfosäure, langsam tropfen. Das Brom verschwindet alsbald, und es setzt sich nach kurzer ein gelbes Öl ab, welches der bromierte Kohlenwasserstoff ist. Aufserbildet sich noch eine bromierte Sulfosäure, welche aber in Lösung bleibt. ndem sämtliches Brom eingetragen war, wurde die Flüssigkeit so lange obiger Temperatur auf dem Wasserbade stehen gelassen, bis alles Brom chwunden und die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt war. Hierauf le das abgeschiedene Öl im Scheidetrichter gesammelt, mit Wasser ge-

---

[1] *B.* 28. 143. — [2] *Ann.* 179. 68. — [3] *B.* 16. 617. — [4] *B.* 27. 1619.

waschen, getrocknet und fraktioniert, worauf bei 240—242° das Brom-
toluol überging.

Während Bromderivate des Alizarins und seiner Homologen früher
Erhitzen dieser Substanzen mit Brom im Einschlufsrohr gewonnen
gelingt es auch hier, in das Alizarin und seine Homologen Brom weit
einzuführen, wenn man von den Sulfosäuren ausgeht und dieselben in
verdünnter wässeriger Lösung mit Brom behandelt. Dabei findet
glatter Ersatz der Sulfogruppe durch Brom statt

$$C_{14}H_5.O_2.(OH)_2.SO_3H + 2Br + H_2O = C_{14}H_5.O_2.(OH)_2Br + HBr + H_2SO_4$$

Diese Reaktion hat vor dem Erhitzen von Alizarin mit Brom den
lichen Vorzug, dafs sie sehr viel leichter rascher und bequemer
ist, dafs sie sehr glatt verläuft und deshalb fast quantitative
liefert. Die Alizarinsulfosäure wird nämlich ganz glatt in Bromalizarin
Schwefelsäure gespalten, während sonst fast immer bei der Einwirkung
(Chlor oder) Brom auf die wässerige Lösung einer Sulfosäure neben
chlorten oder) gebromten Kohlenwasserstoff auch noch (gechlorte und)
Sulfosäuren entstehen, wie wir das auch soeben bei der Butyltoluolsulfo-
erfuhren.

Zur Ausführung des Verfahrens werden z. B. 24 kg Alizarin[1]
60—80 kg Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt im Wasserbade
bis eine Probe sich in kaltem Wasser klar löst. Man giefst dann die
in 150—200 Liter Wasser, verjagt die schweflige Säure aus der Flüssig-
durch Kochen und läfst nun aus einem Scheidetrichter, welcher unter
Niveau der Flüssigkeit taucht, 16 kg Brom bei einer Temperatur zwi-
50 und 100° zufliefsen. Bei gutem Umrühren wird das Brom voll-
absorbiert und die Umsetzung geht momentan vor sich. Statt so mit
Brom zu arbeiten, ist es noch bequemer, dasselbe in statu nascendi
wenden, indem man unter denselben Bedingungen die entsprechende
Bromsalzlösung, die man durch Auflösen der berechneten Menge Brom
Natronlauge erhält, zufliefsen läfst. Man filtriert das gebildete Bromali-
ab, und wäscht es bis zur neutralen Reaktion mit Wasser aus.

(Leitet man durch die Lösung, statt Brom zufliefsen zu lassen, C
gas, so lange bis die Menge des sich ausscheidenden Chloralizarins
mehr zunimmt, so kommt man zu diesem Halogensubstitutionsprodukt.)

Später[2] wurde gefunden, dafs die Reaktion in gleicher Weise auch
Alizarindisulfosäure, ferner auf die Disulfosäuren des Anthrapurpurins und
Anthrachrysons anwendbar ist und ebenso glatt verläuft. Es wurden so
chloralizarin, Dichlor- und Dibromanthrapurpurin, sowie Dichlor- und Dibrom-
anthrachryson dargestellt.

Nicht nur die Sulfogruppe, sondern auch leichtabspaltbare Karboxyl-
gruppen können auf diesem Wege durch Brom ersetzt werden.

So kommt Lederer[3] zum Pentabromaceton so, dafs er Brom auf Ace-
tondikarbonsäure wirken läfst, wobei Kohlensäureabspaltung eintritt. Säuren
ähnlicher Konstitution sind vielleicht allgemein vorzügliches Ausgangsmaterial
zur Herstellung gebromter Körper, die unter Kohlensäureabspaltung entstehen,
so dafs man so zu Verbindungen kommt, welche durch direkte Bromierung

[1] *D. R.-P.* 77179. — [2] *D. R.-P.* 78642. — [3] *D. R.-P.* 98009.

, Ausgangsmateriales kaum zu erhalten sind. Das gleiche gilt von jodier-
. Verbindungen, wie wir bei Hexajodaceton sehen werden.

$$CO<\begin{matrix}CH_2.COOH\\CH_2.COOH\end{matrix} + 10Br = CO<\begin{matrix}CHBr_2\\CBr_3\end{matrix} + 5HBr + 2CO_2.$$

Zu einer verdünnten wässerigen Lösung von Acetondikarbonsäure fügt er ngsam Brom. Unter stetem Bewegen der Reaktionsflüssigkeit verschwindet s zugefügte Halogen sofort, und nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung ner festen Substanz. Das so erhaltene Pentabromaceton wird aus Petrolher umkrystallisiert.

Während Collidin mit Brom keine Substitutionsprodukte liefert, werden lche durch seine Einwirkung auf das Kaliumsalz der Collidinkarbonsäure cht erhalten. Als PFEIFFER[1] nämlich auf dieses Salz, welches in seinem ifachen Gewicht Wasser gelöst war, die doppelte Gewichtsmenge Brom am ückflußkühler wirken ließ, begann lebhafte Reaktion. Nachdem schließ-ch noch einige Minuten zum Sieden erhitzt, und durch Natriumhydroxyd s überschüssige Brom weggenommen war, erstarrte das hinterbleibende Öl Krystallen, die sich nach einmaligem Umkrystallisieren als reines symetrisches Dibromcollidin erwiesen

CH_3 / Br, Br / CH_3, CH_3 / N

nz ebenso verhielt sich die Lutidindikarbonsäure. Bei anderen Säuren r Gruppe, wie der Chinolinsäure, ist der Verlauf weniger glatt.

Außer den bei der Bromaddition Seite 301 erwähnten zweibasischen uren von besonderer Konstitution giebt es noch weitere Körperklassen, die ich als solche überhaupt nicht bromieren lassen. Dagegen tritt in einzelnen ällen in ein ihnen ganz nahestehendes Derivat Brom mit Leichtigkeit ein. ahin gehört z. B. die Klasse der aliphatischen Nitroprodukte. Nitromethan[2] ird also von Brom nicht angegriffen, führt man es dagegen in Natrium-tromethan über, so kommt man nach der Gleichung

$$CH_2NaNO_2 + Br_2 = CH_2BrNO_2 + NaBr$$

it Leichtigkeit zum Bromnitromethan.

Bromieren in Gegenwart von Bromüberträgern.

Als Bromüberträger haben hauptsächlich Verwendung gefunden:

Aluminiumbromid, Aluminiumchlorid.
Eisen, Eisenbromid, Eisenchlorid.
Jod.
Schwefel, Schwefelsäure.
Zinkchlorid.

[1] *B.* 20. 1345. — [2] *Ann.* 180. 128.

Über ihre Anwendung sei das folgende mitgeteilt, woraus sich ergi dafs wohl Eisenchlorid der brauchbarste von all diesen Überträgern ist. ausführlichste Arbeit über den Gegenstand verdanken wir SCHEUFELEN.[1]

Aluminiumbromid, Aluminiumchlorid.

BLÜMLEIN[2] trug in 150 g Brom unter guter Abkühlung 1 g Alumini nach und nach ein, welches sich unter Feuererscheinung löste. Nachdem wieder auf 0° abgekühlt war, gab er allmählich 10 g α-Naphtol zu. Abdunsten des Broms kochte er den Rückstand mit Cumol aus, worauf entstandene Pentabromnaphtol $C_{10}H_2Br_5.OH$ ungelöst zurückblieb.

RIS[3] trug staubfeines β-Dinaphtylamin in mehr als die achtmal mo kulare Menge aluminiumhaltigen Broms allmählich ein, wobei sich eine teig Masse bildete, die mit Wasser zerrührt wurde. Der Rückstand erwies als Oktobrom-β-Dinaphthylamin $C_{20}H_7Br_8N$.

ZELINSKY[4] fand, dafs sich durch Einwirkung von Brom und Alumini bromid auf 1,3-Dimethylhexamethylen aufserordentlich leicht Tetrabromm xylol bildet.

Auch Aluminiumchlorid scheint geeignet. Wenigstens giebt Ro an, dafs beim allmählichen Eintragen von 20 g Naphtalin in 300 g B welchem 15 g $AlCl_3$ zugesetzt waren, Hexabromnaphtalin erhalten w welches er durch Umkrystallisieren aus Benzol reinigte.

Eisen, Eisenbromid, Eisenchlorid.

SCHEUFELEN[6] füllte 10 g trockenes Nitrobenzol, 2 g wasserfreies E chlorid und 4,3 ccm trockenes Brom in ein Rohr, erhitzte 12 Stunden 100° und erhielt vollkommen chlorfreies Bromnitrobenzol; als er 14 g M bromnitrobenzol, 11,2 g Brom und 4 g Eisenchlorid alsdann ebensolange 75—80° erwärmte, hatte sich Paradibromnitrobenzol gebildet.

Auf Benzol wirkt Brom, wie Seite 285 erwähnt wurde, nur bei wo langem Stehen erwähnenswert ein. Als er aber zu 300 g Brom, wel einige Gramme Eisenchlorid zugesetzt waren, langsam Benzol unter Abküh und Rückflufskühlung zutröpfelte, erhielt er aus 17 g Benzol 110 g B brombenzol, während die Theorie 119 g verlangt.

SCHIFF[7] kam im Anschlufs an SCHEUFELENS Arbeit zum Bibrombe und in folgender Art auf dem Umwege über eine Diazoverbindung spe zur Orthoverbindung. Paranitrobrombenzol wurde im Einschlufsrohr mit theoretischen Menge Brom nebst der zur vollständigen Umsetzung des gesetzten Eisenchlorids in Eisenbromid nötigen Menge davon zusamm gebracht. Die Parastelle im Benzolring war also besetzt. Die Röhren wu mit 20 g Substanz 50 Stunden auf 85—90° erhitzt. Der zähflüssige In derselben ward alsdann mit Wasser zur Entfernung der Eisenverbindu gewaschen, und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden 90% Theorie an Dibromnitrobenzol erhalten. Hierauf wurde dessen Nitrogru

---

[1] *Ann.* 231. 52. — [2] *B.* 17. 2486. — [3] *B.* 20. 2621. — [4] *B.* 28. 782.
[5] *Ann. Ch. Ph.* 6. 12. 347. — [6] *Ann.* 231. 164. — [7] *M. Ch.* 10. 39.

it Zinn und Salzsäure reduziert und im Amidoprodukt die NH_2-Gruppe ittels Äthylnitrit durch ein Wasserstoffatom ersetzt, wodurch SCHIFF jetzt zu Orthodibrombenzol kam.

KERROW[1] hat dann auf SCHEUFELENS Veranlassung die Grenzen der Wirkung von Chlor- und Bromüberträgern zu bestimmen gesucht. Es hat ch hierbei die bemerkenswerte Thatsache ergeben, dafs die bei Gegenwart ner einzigen Nitrogruppe im Benzolringe so aufserordentlich wirksame Unterstützung der Chlorierung und Bromierung durch sie gänzlich unterbleibt, sobald zwei oder drei Nitrogruppen sich in demselben befinden. In allen diesen Fällen werden die Nitrogruppen auch in ihrer Gegenwart leichter abgespalten und durch Brom ersetzt, als die neben ihnen am Ringe vorhandenen Wasserstoffatome.

Sobald aber die Nitrogruppen entfernt sind, zeigt sich wieder der Einflufs der Überträger in einer rasch weitergehenden Substitution. Während jedoch nach SCHEUFELEN bei Anwendung von Eisenchlorid und Brom bei 100° nicht übersteigenden Temperaturen der Wasserstoff der aromatischen Substanz mit dem Chlor des Eisenchlorids Chlorwasserstoff bildet und nur durch Brom ersetzt wird, wurde jetzt beobachtet, dafs bei höheren Temperaturen (von 180° und mehr) auch ein Teil des Chlors aus dem Eisenchlorid in die organische Verbindung eintreten kann, so dafs in diesen Fällen geratener ist, Eisenbromid (oder das bequemer zu erhaltende Bromür) als Überträger zu benutzen.

Das Eisenbromür findet auch technische Verwendung, wie folgende Angaben zeigen.

135 kg m-Oxybenzoesäure[2] werden in 350 kg Schwefelkohlenstoff in einem Rührgefäfs mit Rückflufskühler suspendiert, 0,5 kg Eisenbromür hinzugefügt, und alsdann unter Rühren 160 kg Brom einfliefsen gelassen. Die gebildete Bromwasserstoffsäure entweicht durch den Rückflufskühler. Man unterstützt die Reaktion durch Erwärmen auf 30—40° so lange, bis keine Bromwasserstoffsäure mehr entweicht und kein Brom mehr vorhanden ist. Alsdann destilliert man den Schwefelkohlenstoff ab und reinigt die gebildete Brom-m-Oxybenzoesäure durch Umkrystallisieren aus Wasser, wenn man sie sehr rein haben will. Statt Schwefelkohlenstoff kann man Chloroform, Eisessig und noch besser Tetrachlorkohlenstoff benutzen.

Kann man, wie es MEYER und MÜLLER[3] gethan, Eisendraht als Überträger benutzen, so umgeht man damit am bequemsten die etwaigen Unzuträglichkeiten des Eisenchlorids, sowie die Herstellung von Eisenbromid oder Eisenbromür.

MEYER und MÜLLER[4] schmolzen ein Mol. Bromäthyl mit einem Mol. Brom und Eisendraht in eine Röhre ein und erhitzten eine Stunde im Wasserbade. Beim Öffnen entwichen Ströme von Bromwasserstoff und das Bromäthyl war, abgesehen von einer kleinen unangegriffen gebliebenen Menge glatt und ohne Nebenprodukte in Äthylenbromid übergeführt.

Brom wirkt auf Propylbromid so heftig ein, dafs man es nur langsam zu ihm zutropfen lassen kann, jedoch selbst nach dem Erhitzen im Einschlufsrohr auf 100° bleibt ein grofser Teil von ihm unangegriffen. Setzt man aber

[1] *B.* 24. 2939. — [2] *D. R.-P.* 71260. — [3] *B.* 24. 4249.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 46. 196.

Eisendraht[1] zu, so ist die Überführung in Propylenbromid nach $1^1/_2$ Stunden quantitativ

$$CH_3—CH_2—CH_2Br + Br_2 = CH_3—CHBr—CH_2Br + HBr.$$

Jod.

Das Jod wird als solches dem Brom zugesetzt, welches letztere dadurch bedeutend aktiver wird.

Wie KOLBE gefunden hat, wirkt Brom selbst dann nicht unter Bromidbildung auf Schwefelkohlenstoff ein, wenn die gemischten Dämpfe dieser Körper durch rotglühende Röhren geleitet werden. Als aber BOLAS und GROVES[2] 2 Teile Schwefelkohlenstoff mit 14 Teilen Brom und 3 Teilen Jod 48 Stunden bei 150° im Einschlufsrohr digerierten und dessen Inhalt nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge destillierten, bekamen sie Tetrabromkohlenstoff.

KEKULÉ hatte durch forcierte Einwirkung von Brom auf Nitrobenzol schliefslich Pentabrombenzol erhalten,[3] während die Darstellung von Hexabrombenzol zuerst GESSNER[4] gelang, der Benzol mit chlorfreiem Brom, dem Jod zugesetzt war, 150 Stunden auf 350—400° erhitzte. Wir wissen aus dem vorhergehenden bereits, wieviel bequemer man zu diesem kommen kann, wenn man Eisenchlorid als Überträger verwendet.

DIEHL erhielt Oktobromanthracen durch achttägiges Erhitzen von Heptabromanthracen mit Brom und Jod auf über 360°. Eine höhere Bromierung vermochte er selbst durch Erhitzen auf 500° nicht zu erzielen.

Schwefel, Schwefelsäure.

Im Anschlufs an die Darstellung der Monochloressigsäure durch AUGER und BEHAL ist GEUVRESSE[5] folgender Art zur Monobromessigsäure gekommen. Er liefs zu am Rückflufskühler siedendem Eisessig, dem 5% Schwefel zugesetzt waren, Brom tropfen, und erhielt bei Anwendung von wenig mehr als der theoretischen Menge Brom fast theoretische Ausbeute an Monobromessigsäure. Da die Monobromessigsäure im Kühler erstarrt, empfiehlt es sich, zur Verhinderung der Verstopfung den Kühler recht weit zu wählen. Durch Verwendung der doppelten Menge Brom kam GEUVRESSE zur Bibromessigsäure, und Propionsäure führte er so in Brompropionsäure über.

Nach EDINGER[6] ist Schwefel auch als Bromüberträger für aromatische Amine sowie für Chinolin u. s. w. verwendbar. Weil aber Bromschwefel S_2Br_2 als solcher schwer herstellbar ist, ersetzte er ihn in seinen Versuchen bald durch ein Gemisch von Brom und Schwefelblüthe, mit dem er das Amid auf etwa 200° erhitzte. Für die Darstellung von β-Bromchinolin mittels Schwefel, Brom und Chinolin verfuhr er so, dafs er in einem geräumigen ERLENMEYERschen Kolben mit einem Molekül Chinolin 3 Mol. Brom und 3 Mol. Schwefel im Ölbade auf ca. 200° erwärmte. Hierauf wurde die dunkle Reaktionsmasse mehrfach mit konzentrierter Salzsäure heifs ausgezogen, die Filtrate alkalisch

[1] *J. pr. Ch.* 2. 46. 171. — [2] *B.* 3. 508. — [3] *Ann.* 137. 172. — [4] *B.* 9. 1505.
[5] *B. Par.* 7. 365 und 11. 888. — [6] *J. pr. Ch.* 2. 54. 357.

sch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand ward mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne eingeengt und das entstandene -Bromchinolinsalz auf Thonteller gestrichen, auf denen das Salz sehr bald in fast analysenreinem Zustande als schön krystallisierter Körper zurückblieb. Er erhielt 54,8% des angewendeten Chinolins als β-Bromverbindung.

Dafs Schwefelsäure Brom übertragend wirken kann, folgt aus der Beobachtung BÄSSMANNS,[1] der, als er, um Tribrombenzolsulfosäure darzustellen, Tribrombenzol mit $1\frac{1}{2}$ Volum rauchender Schwefelsäure ca. 14 Tage im Einschlufsrohr erwärmte, hauptsächlich Pentabrombenzol erhielt. So ungeeignet hiernach die Schwefelsäure für den genannten Zweck erscheint, so zeigt die sich anschliefsende Mitteilung, dafs die Verhältnisse sich auch ganz anders gestalten können. Man mufs allerdings sagen, dafs in diesem Falle die Schwefelsäure nicht nur durch ihre Gegenwart als Bromüberträger, sondern zugleich chemisch wirkt. Trotzdem wollen wir hier nicht, uns zu ängstlich an Prinzipien bindend, auf diese vielleicht sehr ausgestaltungsfähige Methode verzichten, sondern sie anreihen, da ihre Erfolge auf anderem Wege bisher kaum erzielt sind.

JUVALTA[2] kommt nämlich folgender Art zum Tetrabromphtalsäureanhydrid. Die Gründe für seine Art des Arbeitens werden wir bei der entsprechenden Chlorverbindung, also bei dem Tetrachlorphtalsäureanhydrid im nächsten Kapitel mitteilen.

10 kg Phtalsäureanhydrid werden mit 60 kg rauchender Schwefelsäure von 50% Anhydridgehalt gemischt, worauf die Masse auf 60° erwärmt wird. Dann läfst man allmählich 40 kg Brom zufliessen. Erst nach dem Eintragen allen Broms steigert man allmählich die Temperatur bis auf schliefslich 200° in dem offen bleibenden Gefäfs. Die Temperatur wird so reguliert, dafs das Brom nicht zu stark abdestilliert und unkondensiert durch den aufgesetzten Rückflufskühler entweicht. Ein kleiner Zusatz von Jod als weiterer Halogenüberträger beschleunigt die Reaktion, ist jedoch nicht absolut notwendig. Sie verläuft hauptsächlich nach folgender Gleichung

$$C_6H_4<{CO \atop CO}>O + 4Br + 4SO_3 = C_6Br_4<{CO \atop CO}>O + 2SO_2 + 2H_2SO_4.$$

Das entweichende Schwefeldioxyd reifst etwas Brom mit sich, jedoch nur zum kleinen Teile im freien Zustande.

Zur Aufarbeitung behandelt man die Masse so, wie es bei der Herstellung des Tetrachlorphtalsäureanhydrids nach JUVALTA angegeben werden wird.

Nach dem gleichen Verfahren kommt er zur Dibromphtalsäure, indem er statt der 40 nur 13 kg Brom zusetzt. Dieses Dibromphtalsäureanhydrid, das im offenen Gefäfs sogleich in grofsen Mengen dargestellt werden kann, ist identisch mit dem früher von BLÜMLEIN[3] erhaltenen, welcher sein so schwer zugängliches Präparat durch 18stündiges Erhitzen von 5 g Pentabrom-α-naphtol mit 50 ccm Salpetersäure von 1,15 spez. Gew. auf 150° im Einschlufsrohr darstellte.

RUPP[4] arbeitet nach JUVALTAS Verfahren folgender Art: 5 g Terephtalsäure werden in 40 g rauchender Schwefelsäure, welche etwa 56% Anhydrid ent-

---

[1] *Ann.* 191. 208. — [2] *D. R.-P.* 50177. — [3] *B.* 17. 1482. — [4] *B.* 29. 1627.

hält, gelöst, mit 20 g Brom und 0,5 g Jod versetzt, und am aufgeschliff Rückflußkühler im Ölbade auf 65° erhitzt, wobei das Brom unter lebhaf Entwickelung von schwefliger Säure allmählich verschwindet.

Die Temperatur wird im Laufe von 5 Stunden auf 170° erhöht, schl lich noch für kurze Zeit auf 200° gebracht, bis die Entwickelung des schwe sauren Gases kaum mehr bemerkbar ist.

$$C_6H_4.(COOH)_2 + 4Br + 4SO_3 = C_6Br_4(COOH)_2 + 2H_2SO_4 + 2SO_2.$$

Das nach dem Erkalten durch Eingießen in kaltes Wasser zur scheidung gebrachte Reaktionsprodukt enthält indes reichliche Mengen niedriger bromierten Terephtalsäuren, und ca. 5% eines in Natronlauge löslichen Körpers, nämlich Hexabrombenzol. Versuche, die niedriger brom Säuren durch stärkeres oder längeres Erhitzen zu perbromieren, scheite der dann überwiegend auftretenden Bildung von Hexabrombenzol.

Zinkchlorid.

Müller[1] empfiehlt ein Gemisch von 100 Teilen Benzaldehyd 60 Teilen Chlorzink in schwacher Wärme zu verflüssigen, und dann nac nach ein Molekül Brom zuzugeben. Die Reaktion vollzieht sich unter wasserstoffentwickelung. Das Eingießen des Reaktionsproduktes in W führt zur Abscheidung des öligen rohen Metabrombenzaldehyds, der Fraktionierung rein erhalten wird.

Weitere Bromierungsmittel.

Außer dem Brom selbst dienen etwa noch zu Bromierungen: kalk, Bromkupfer, Bromphosphor, Bromwasserstoff, Natriumhypobromit, der Austausch des Broms gegen Chlor und Jod. Von diesen Methode diejenigen, bei denen Kupferbromür sowie Phosphor zur Verwendung ge die bei weitem wichtigsten. Während aber die bequeme Darstellun große Wirksamkeit des Phosphorpentachlorids dieses selbst zu ein wichtigen Chlorierungsmittel macht, kommt hier in Betracht, daß Phosphorpentabromid weit schwächer als das Chlorid wirkt, und zw daß man dessen nicht gerade bequeme Darstellung als solche lieb meidet, indem man den Phosphor und das flüssige Halogen getrennt zu bromierenden Substanz setzt, so daß sie erst in Gegenwart dies miteinander verbindend sogleich in statu nascendi auf sie einwirken.

Aus dem gleichen Grunde pflegt man auch fertiges Phosphortri nicht zu benutzen, sondern auch hier lieber Phosphor und Brom i sprechenden molekularen Verhältnis zusammenzugeben.

Bromkalk.

Stenhouse[2] hatte schon durch Einwirkung von Bromkalk auf] säure Brompikrin erhalten. Eine genaue Vorschrift für dieses Ve

[1] *D. R.-P.* 33064. — [2] *Ann.* 91. 309.

iann BOLAS und GROVES.[1] Man löscht 4 Teile Kalk mit Wasser
st unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung 6 Teile Brom all-
und hernach 1 Teil Pikrinsäure zu. Bei der dann erfolgenden
ion ist alles Brompikrin im ersten Viertel des Destillates enthalten.
m Trocknen mit Chlorcalcium wird es durch fraktionierte Destillation
ı. Ausbeute etwa 95% der Theorie nach der von ihnen aufge-
leichung.
LMANN und SCHWADERER[2] liefsen Bromkalk auf Piperidin wirken.
en nämlich zu 300 g mit Wasser angerührtem Kalkhydrat 130 g
d liefsen zu diesem in einer Retorte befindlichen Gemisch langsam
ung von Piperidin in Wasser zufliefsen, während gleichzeitig ein
om durchgeleitet wurde. Das in der Vorlage sich ansammelnde
ı sich als Brompiperidin $C_5H_{10}NBr$. Schon früher hatte übrigens
a[3] Bromkalk auf Nitromethan, aber ohne Erfolg, einwirken lassen.

Bromkupfer.

Interesse am Kupferbromür beruht auf der SANDMEYERschen Re-
ener merkwürdigen Beobachtung, dafs, wenn man auf Diazover-
ı, die man bei den aromatischen Körpern doch so leicht aus den
bindungen erhält, Kupferoxydulverbindungen unter geeigneten Be-
ı wirken läfst, das am Kupferoxydul sitzende Atom, in unserem
ɔ das Brom, an die Stelle des Diazorestes tritt. Da nun weiter doch
ogruppen durch Reduktion der Nitrogruppen nach meist quantitativ
den Reaktionen entstehen, kann man auf diese Art an die Stelle
ɔgruppe des betreffenden Körpers das am Kupferoxydul sitzende
ingen, und auf eine hohe Ausbeute an dem neuen Körper rechnen,
hem man aufserdem von vornherein die Stellung des eingeführten
n Ringe kennt. Aber nicht nur am Kupferoxydul sitzende Atome,
sogar Atomkomplexe können so übertragen werden, was wir, um
vollständig zu bleiben, hier gleich mit erwähnen müssen. So kann
ı z. B. mittels Kupfercyanür die Cyangruppe an die Stelle des
es bezw. einer Nitrogruppe bringen. Wir werden der SANDMEYER-
aktion noch häufig im Buche begegnen. Alle auf sie bezüglichen
indet man natürlich mittels des Registers auf. Da sie zuerst für
ngszwecke verwendet wurde, kommen wir beim Chlorieren ausführ-
eder auf sie zurück.
ɔferbromür für diese Reaktion[4] bereitet man z. B. so: 125 g $CuSO_4$ +
60 g KBr, 800 g H_2O, 110 g konzentrierte H_2SO_4 und 200 g Cu
ɔis zur annähernden Entfärbung am Rückflufskühler gekocht. Anilin
H_2 z. B. geht also durch dieses Reagens, in entsprechender Weise
ehandlung mit der Lösung vorbereitet, in Brombenzol $C_6H_5.Br$ über.
e vollständige Durchführung der Methode zeigt uns GRÄBES[5] Dar-
der o-Brombenzoesäure auf diesem Wege. Er erwärmte 35 g Kupfer-
100 g Bromnatrium, 30 g Kupferspäne, 33 g konz. Schwefelsäure

---

nn. 155. 253. — [2] *B.* 22. 1327. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 8. 316.
P. 4. 69. — [5] *Ann.* 276. 56.

und 300 ccm Wasser in einem Kolben. Nachdem dessen Inhalt e also das Kupferbromür entstanden war, gab er 40 g Orthoamidoben $C_6H_4<^{NH_2 \,(1)}_{COOH \,(2)}$ zu und liefs erkalten. Darauf wurden einige E in die Flüssigkeit gegeben (siehe im Kapitel „Diazotieren"), eine 22 g N nitrit enthaltende Lösung zufliefsen und die Mischung mehrere Stu gewöhnlicher Temperatnr stehen gelassen. Die Ausbeute betrug 90 und 82 % reine o-Brombenzoesäure $C_6H_4<^{Br \,(1)}_{COOH \,(2)}$. Bei nicht so Kühlung der Mischung wurden nur 65 % Ausbeute erzielt.

Statt des Kupferbromürs kann, wie GATTERMANN[1] fand, auch teiltes Kupfer bei der SANDMEYERschen Reaktion Verwendung finde über siehe ebenfalls das Nähere im Kapitel „Chlorieren".

Bromphosphor.

Mit Hilfe von Brom und Phosphor kann man namentlich E gruppen durch Brom ersetzen. So führt man auf diesem Wege die in die zugehörigen gebromten Kohlenwasserstoffe über

$$5\,C_2H_5{-}OH + P + 5\,Br = 5\,C_2H_5Br + PO_4H_3 + H_2O.$$

Wir sehen den Phosphor hierbei in die nichtflüchtige Phosphorsä gehen, was, da die gebromten Kohlenwasserstoffe meist leicht de sind, von geringer Bedeutung ist, ja die Trennung erleichtert.

Durch Einwirkung von Brom und Phosphor auf Säuren kommt den Säurebromiden, „die sich ihrerseits dann leicht im Kern weiter b lassen". Wendet man 5 Mol. Brom an, so bilden sich aufser wünschten Säurebromid Phosphoroxybromid, eine bei 45° schmelz 195° siedende Substanz sowie Bromwasserstoff

$$CH_3{-}COOH + P + Br_5 = CH_3{-}COBr + POBr_3 + HBr.$$

Wendet man nur 3 Mol. Brom an, so bildet sich aufser der bromid die nicht flüchtige phosphorige Säure

$$3\,CH_3{-}COOH + PBr_3 = 3\,C_6H_5{-}COBr + PO_3H_3.$$

Weiter dienen Phosphortribromid und Phosphorpentabromid, oder letzteren ganz entsprechend wirkende Phosphorchlorobromid PCl_3 Ersatz des Sauerstoffs der Aldehyd- und der Ketongruppe durch atome,

$$CH_3{-}CHO + P + Br_5 = CH_3{-}CHBr_2 + POBr_3$$

und noch manche andere Verwendung von Bromphosphor finden folgenden angeführt. Betrachten wir zuerst die getrennte Anwend

Brom und Phosphor.

Die Überführung von Alkohol in Bromäthyl erfolgt mit Hil Reagentien z. B. folgender Art: Man übergiefst 10 Teile roten

[1] *B.* 23. 1218.

[m]it 60 g Alkohol von 95 %, und läſst allmählich 60 g Brom unter Schütteln [un]d Kühlen zufließen. Nach einigen Stunden destilliert man sodann das [ge]bildete Bromäthyl aus dem Wasserbade ab, wäscht es zur Entfernung von Alkohol und Brom mit schwach sodahaltigem Wasser trocknet und rektifiziert [es]. Wir werden aber für die Darstellung speziell des Bromäthyls eine noch [be]quemere Methode in Form der Einwirkung von Bromwasserstoff in statu [n]ascendi auf den Alkohol kennen lernen.

HELL[1] wies zuerst auf die Leichtigkeit hin, mit welcher sich Säuren bei Gegenwart von Phosphor bromieren lassen. VOLHARD[2] zeigte dann, welche glänzenden Erfolge nach dieser fast wieder vergessenen Methode erzielt werden, wenn man sie unter den für sie geeigneten Bedingungen zur Anwendung bringt, welche von ihm ausgearbeitet worden sind.

Der groſse Vorteil des Verfahrens gegenüber den vorher bekannten Methoden der Bromierung von Säuren, welche fast alle nur im Einschluſsrohr ausführbar sind, ist, daſs es die Verarbeitung groſser Mengen in offenen Gefäſsen bei vorzüglicher Ausbeute gestattet.

In erster Linie bedingend für den raschen Verlauf dieser Art der Bromierung ist vollkommene Trockenheit der Materialien. Da der rote Phosphor meist Phosphorsäure enthält, wäscht man ihn mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaktion und trocknet ihn wieder. Das Brom schüttelt man mit Schwefelsäure durch.

Zur Darstellung von Brombernsteinsäurebromid werden z. B. Bernsteinsäure und Phosphor gut zusammengerieben, und während des Zutropfens des Broms muſs man durch Bewegen der Retorte für möglichste Mischung der Materialien sorgen. Es ist nötig, einen geringen Überschuſs von Phosphor und mehr Brom, als die Theorie verlangt, zu nehmen. Der entweichende Bromwasserstoff reiſst eben bei stürmischer Entwickelung von 5 bis zu 16 % des Broms mit. Die Darstellung des Bromids, die hierbei nach der Gleichung

$$3 \begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} + 2P + Br_{16} = 3 \begin{matrix} CHBr-COBr \\ | \\ CH_2-COBr \end{matrix} + 2PO_3H + 7BrH$$

erfolgt, beschreibt er folgendermaſsen:

Zweckmäſsig nimmt man die Reaktion in einer tubulierten Retorte vor, deren Hals durch ein angeschmolzenes Rohr von etwa 11 mm lichter Weite und 70 cm Länge verlängert ist. Das Rohr wird durch einen Kühler gesteckt, durch welchen man kaltes Wasser laufen läſst. Das aus dem Kühler ragende Ende des Rohres wird mit Absorptionsflaschen zur Bindung des Bromwasserstoffs verbunden. Das Verbindungsrohr reicht nur bis unter den Kork der ersten dieser Flaschen, die man nicht zu klein wählen darf. Man verwendet ihrer 2, die höchstens zu einem Drittel mit Wasser gefüllt werden und durch beinahe bis zum Boden reichende Röhren miteinander in Verbindung stehen, so daſs die Flüssigkeit aus der einen in die andere wechseln kann, und doch die Möglichkeit des Zurücksteigens in die Retorte ausgeschlossen ist. Brom-

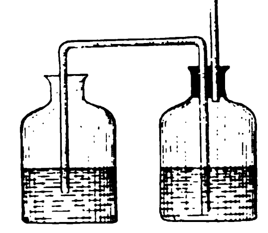


Fig. 109. Absorptionsflaschen für das Bromwasserstoffgas.

[1] *B.* 14. 891. — [2] *Ann.* 242. 144.

wasserstoff und Brom werden hier selbst bei rascher Entwickelung ständig absorbiert.

Da Brom Gummischläuche rasch zerstört, sind diese möglichst zu meiden.

Jeder einfliefsende Tropfen Brom erzeugt anfangs Feuererschei welcher stürmische Bromwasserstoffentwickelung folgt, weshalb man lich zu Beginn langsam arbeiten mufs. Ist keine momentane Reaktion zu bemerken, so läfst man ein wenig abkühlen, bevor man den Rest Nunmehr erwärmt man auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Mehr als 200 g Bernsteinsäure kann man nicht gut auf einmal verar die Dauer der Reaktion wird unter den erwähnten Bedingungen, von man womöglich nicht abweiche, 3 bis 5 Stunden betragen.

Geht man vom Bernsteinsäureanhydrid aus, so verläuft die R wesentlich ruhiger (siehe im nächsten Kapitel beim Phosphorpentachlo

Für je 100 g verarbeitete Bernsteinsäure bringt man einen halbe Wasser in einer Porzellanschale zum Sieden, entfernt die Lampe, un das Bromid aus einem Tropftrichter einfliefsen. Man mufs wegen d tigen Dämpfe von Bromwasserstoff unter einem gut ziehenden Abzuge a

$$C_2H_3Br{<}{}^{CO.Br}_{CO.Br} + 2H_2O = C_2H_3Br{<}{}^{COOH}_{COOH} + 2HBr.$$

Nach Zugabe allen Bromids wird filtriert und der Lösung schliefslich vieles Schütteln mit Äther die Brombernsteinsäure entzogen. Vielleicht sie sich leichter ausschütteln, wenn man ihre Lösung vorher mit K sättigt (siehe S. 133). Ausbeute 80—90% der Theorie. Giefst m Bromid in Alkohole, so erhält man natürlich sofort die entspre Ester.

Solche gebromten Säurebromide werden öfters auch in absolutem löslich sein, und in dieser Lösung sich leicht weiterverarbeiten las kommt man durch Auflösen von 5 kg α-Brompropionylbromid[1] in 2 absolutem Äther und allmähliche Zugabe von 6,34 kg p-Phenetidin n Gleichung

$$2C_6H_4{<}{}^{O.C_2H_5}_{NH_2} + CH_3{-}CHBr{-}COBr = C_6H_4{<}{}^{O.C_2H_5}_{NH{-}CO{-}CHBr{-}CH_3} + C_6H_4{<}{}^{O.C}_{NH_2}$$

zu einem Gemisch von bromwasserstoffsaurem Phenetidin und α-Brom nyl-p-Phenetidin. Dieses Gemisch trennt man nach dem Abdestillie Äthers durch Extrahieren mit kaltem Wasser, welches nur das Salz

In der soeben für die Bernsteinsäure beschriebenen Weise lass auch die α-bromierten Bromide der Fettsäuren gewinnen. Die Ingre werden entsprechend der Gleichung

$$3CH_3COOH + P + Br_8 = 3CH_2BrCOBr + PO_3H + 2HBr$$

angewendet. Da die Fettsäure, wenn sie flüssig ist, den amorphen P bedeckt, ist hier die Reaktion bei weitem weniger heftig, als bei de

[1] *D. R.-P.* 85212.

ɜi dieser Methode darf man aber trotzdem nie die nötige Vor-
ht lassen. Behufs Darstellung der bromierten Säure selbst läſst
ıid in kochendes Wasser eintropfen, von welchem etwas mehr
ung nötig angewandt wird. Die bromierte Säure wird hier am
wiederholte Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt.
iglich.

Volhard erhaltenen bromierten Säurebromide lassen sich,
gefunden hat, durch Zugabe von Brom im Einschluſsrohr bei
; in dibromierte Produkte überführen.

rordentliche Brauchbarkeit der Volhardschen Methode hat zu
Verwendung Veranlassung gegeben. Handelt es sich um die
leiner Quantitäten nach dieser Methode, so lohnt es nach Auwers
ıı[2] nicht den bei der Reaktion entweichenden
f zu kondensieren. Sie empfehlen dann die
nebenstehenden Apparates. In ein stark-
ɜnzglas von etwa 3 cm Durchmesser und 10 cm
Ielm eingeschliffen, der in ein etwa 50 cm
r endigt. In den Helm ist ferner ein kleiner
ːingeschmolzen, dem man zweckmäſsig die
aduierten Pipette giebt. Man vermeidet da-
ige Abwägen des Broms, und kennt über-
genblick die Menge des bereits zugesetzten
ɜs und Bernhardi begnügten sich, die Säuren
Phosphor zu trocknen, unterlieſsen aber das
chütteln des Broms mit Schwefelsäure, da
ɜes die Ausbeuten sehr befriedigend waren.
ıren so, daſs sie den amorphen Phosphor
;en Säure übergieſsen, oder mit der festen
engen, und darauf langsam Brom zutropfen
ı richtige Regulierung des Bromzuflusses,
rch Kühlung des Kolbens, wird die Reaktion
die Dämpfe im Kühlrohr gelb, nur ausnahms-
Zeit rot erscheinen, um den Bromverlust mög-
ränken. Sobald die berechnete Menge Brom
, oder die Bromwasserstoffentwickelung sich
ird das Reaktionsgemisch allmählich bis auf
rmt. Bei einbasischen Säuren ist die Reaktion,
g Säure in Arbeit genommen werden, in
ı beendet. Die Überführung der Dikarbon-
Biderivate dauert aber meist 10—15 Stun-
ı Reaktion als abgelaufen angesehen werden
der Versuch als beendigt betrachtet, so ward das noch vor-
abdestilliert, und darauf das gelb bis dunkelrotbraune, ölige
kt auf Säure oder auf Ester verarbeitet. Als theoretisches
Versuche folgern sie als allgemeine Regel, daſs bei der Bro-

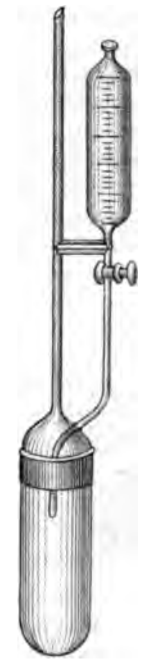


Fig. 110. Apparat für Säurebromierungen in Gegenwart von Phosphor.

. 346. — [2] *B.* 24. 2216.

mierung nach diesem Verfahren aliphatische Mono- und Dikarbonsäure viele Bromatome aufnehmen, als sie Karboxylgruppen besitzen, vorausge dafs sich neben jeder Karboxylgruppe mindestens ein α-Wasserstoff befindet.

Auch WILLSTÄTTER,[1] der im beschriebenen Apparate $\alpha_1 \alpha_2$-Dib pimelinsäure $(CH_2)_3(CHBr)_2(COOH)_2$ herstellte, brauchte bis zur Gewin eines einheitlichen Reaktionsproduktes 20 Stunden Zeit bei Anwendung 20 % Brom über die berechnete Menge.

Man kann die Methode auch in folgender eleganten Weise dahin ieren, dafs man statt des Säurebromids das Säurechlorid bromiert, man den Prozefs in 2 Phasen zerlegt, ohne ihn dadurch komplizierte machen. Handelt es sich hierbei um sehr wertvolle Substanzen, so man in der zweiten Phase zum Einschlufsrohr greifen, um jeden Überm an Brom vermeiden zu können.

So arbeitete BAEYER[2] folgender Art. 4 bis 5 g Brom wurden in Glaskügelchen genau abgewogen, und die hierauf berechnete Menge H hydrophtalsäure mit Phosphorpentachlorid in einem offenen Einschluf gemischt und bis zur Beendigung der Einwirkung erhitzt. Nach dem Erk wurde das Bromkügelchen ins Rohr gegeben und in diesem zertrümmert. N dem das sodann zugeschmolzene Rohr 3 Stunden auf 150° erhitzt war, w der aus dem krystallisierten gebromten Säurechlorid und Phosphoroxych bestehende Inhalt in Wasser gegossen. Das sehr beständige Säurechlorid m sodann zu seiner Zersetzung längere Zeit mit wenig Wasser auf dem Wa bade erhitzt werden. Es lieferte zwei isomere Dibromhexahydroterepht säuren.

ASHAN,[3] der in der gleichen Weise die Bromhexahydrobenzoesäure d stellte, fand, dafs deren Chlorid durch kaltes Wasser ebenfalls nicht zer wird, während kochendes Wasser wiederum die Säure selbst zerstört. So wärmte er denn das Chlorid zur Überführung in die Säure 2 Stunden dem zehnfachen Volumen Ameisensäure vom sp. Gew. 1,2 im Wasserb wobei Kohlenoxydgas und salzsaures Gas entwichen, und der Überschufs Lösungsmittels verdunstete. Der Rückstand erstarrte jetzt beim Übergi mit Wasser zu einem Krystallbrei der gesuchten Bromhexahydrobenzoes

Hat man übrigens aus irgend welchem Grunde Brom im Einschlufs direkt auf Säuren wirken zu lassen, so bewährt sich auch hier ein Phosphor aufs beste; so geben BUJARD und HELL[4] an, dafs die Einwirkung von Br auf Azelainsäure in gleich molekularen Mengen im Einschlufsrohr selbst achtstündiger Dauer und Wasserbadtemperatur resultatlos bleibt. Aber Zugabe von auch nur $^1/_{10}$ % amorphem Phosphor war nach drei Stun bei der gleichen Temperatur die Substituierung, also der Übergang in Br azelainsäure, bereits ein vollständiger. Und so mag es viele Fälle geben welchen man bei der VOLHARDschen Bromierungsmethode mit weit wen

---

[1] *B.* 28. 659.
[2] *Ann.* 245. 175 und *B.* 29. 328.
[3] *Ann.* 271. 266. — [4] *B.* 22. 68.

er theoretischen Menge Phosphor auskommen kann, doch ist Genaueres oer noch nicht bekannt.

Phosphorpentabromid.

Während wir in Phosphorpentachlorid ein so brauchbares Mittel zur innung von Säurechloriden besitzen, ist das Pentabromid für die Herung von Säurebromiden kaum verwendbar und es scheint in seiner Verlbarkeit sogar hinter dem Phosphortribromid durchaus zurückzustehen. r aus der VOLHARDschen Methode ersahen wir, dafs bei getrennter Anlung von Brom und Phosphor sogleich gebromte Säurebromide erhalten len können. Da nun die so leicht zugänglichen Säurechloride meist viel tionsfähiger als die Bromide sind, ist auch das Interesse an Säureiden kein sehr grofses, und ihre schwierigere Darstellung von nicht überigem Belang.

TORSLING[1] hat z. B. das Kaliumsalz der $\beta_1\beta_3$-Bromnaphtalinsulfosäure Phosphorpentabromid in der theoretisch erforderlichen Menge behandelt. Reaktionsprodukt, welches eine feste gelbe Masse bildete, wurde mit ser verrührt und darauf in Benzol gelöst. Die Sulfosäurebromide sind die Sulfosäurechloride dem Wasser gegenüber nämlich sehr beständig. Benzollösung fügte er Ligroin, welches Verunreinigungen ausfällte. Nach Konzentrieren der filtrierten Lösung krystallisierte alsdann das Sulfoebromid

Br

SO_3Br

Wahrscheinlich wäre die Ausbeute bei Verwendung von $1^1/_2$ Mol. ephorpentabromid besser gewesen, falls auch auf Sulfosäurebromide die bachtung von OTTO und RÖSSING,[2] die sie bei Sulfosäurechloriden geht haben, zutrifft, wonach bei der Darstellung dieser letzteren ein Zwischenper entsteht, der erst durch einen Überschufs von Phosphorpentachlorid das Sulfosäurechlorid übergeht, worüber wir das Nähere bei diesen im hsten Kapitel finden.

WALDEN[3] fand (entgegen der lebhaften Reaktion des Phosphorpentaorids) die Einwirkung des freien Phosphorpentabromids auf freie trockene felsäure sehr träge; soll die Einwirkung auch nur einigermafsen bis zum Aufren von Bromwasserstoffausscheidung geführt werden, so bedarf es andauernr gesteigerter Erwärmung. Infolge der Hydroxylgruppe in der Äpfelsäure

I.OH—COOH

hätte sich hier, indem auch das Hydroxyl durch Brom

H_2——COOH

setzt werden müfste, Brombernsteinsäurebromid bilden sollen. Dieses war er als solches auf diesem Wege nicht zu erhalten. Auch hätte das Bromid rch Eintragen in Alkohol den Ester der Brombernsteinsäure liefern müssen, as ebenfalls nicht eintrat. Zu diesem Ester aber kam er trotzdem mittels

[1] *B.* 22. 1402. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 47. 95. — [3] *B.* 28. 1290.

des Pentabromids, indem er es nur zum Ersatz der Hydroxylgrupp

Äpfelsäureester $\begin{array}{l} CH.OH-COO.C_2H_5 \\ | \\ CH_2 - - COO.C_2H_5 \end{array}$ verwendete, von dem er nun statt

freien Säure ausging.

Wieder einmal ein Beispiel, welchen Vorteil es gewähren kann, statt Ausgangsmaterials ein nahestehendes Derivat zu verwenden, in welchem so beweglichen Hydroxyle der Karboxylgruppen fest gelegt sind.

Je 32 g Äpfelsäurediäthylester wurden in 85 g Chloroform gelöst mit 78 g Phosphorpentabromid portionsweise versetzt. Hatte die anfän starke Bromwasserstoffentwickelung nachgelassen, so wurde die rotgelbe Flü keit noch etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei tritt mählich Verfärbung in Hellgelb und Aufhören der Bromwasserstoffausschei ein, während die Temperatur auf den Siedepunkt des Chloroforms steigt. N dem Abkühlen wurde mit Wasser und Sodalösung gewaschen, mit C calcium (wohl besser mit Natriumsulfat, weil ein Ester vorliegt) getrock und im Vakuum fraktioniert, wobei etwa 25 g Ester vom Siedepunkte 1 bei 30 mm Druck gewonnen wurden (siehe Seite 318).

Brompropionsäureester auf diesem Wege aus links-Milchsäureäthyl dargestellt, gab ihm sehr schlechte Ausbeute.

Zum Ersatz der Hydroxylgruppe durch Brom hat es auch sonst ged so stellte schon MAYER[1] Tribrombenzol durch Einwirkung von Phos pentabromid auf Bibromphenol dar.[1]

CLAUS und POLLITZ[2] gelang die Überführung von Karbostyril

OH N in Br N

α-Bromchinolin, als sie einen Teil Karbostyril mit drei Teilen frisch berei Pentabromid innig mengten und das Gemisch 3—4 Stunden unter b digem Durchleiten eines Stromes trockener Kohlensäure auf 120—130 hitzten. Eine höhere Temperatur ist zu vermeiden, weil sich sonst au schon immer entstehende, stärker gebromte Produkt in größerer Menge b Das α-Bromchinolin wurde durch Destillation mit Wasserdampf aus Reaktionsgemisch isoliert. Da es vor den bromreicheren Produkten übe unterbricht man deshalb diese Operation, ehe die im Kühlrohr auftret Öltröpfchen fest werden.

WÜRTZ[3] erhielt auf diesem Wege Äthylidenbromid $\begin{array}{l} CHBr_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$ aus

dehyd $\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH_3 \end{array}$.

DE LA ROYÈRE[4] erhielt durch Erhitzen von β-Dibromkampfer mit im Einschlußrohr auf 100° Tribromkampfer.

---

[1] *Ann.* 137. 227. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 41. 41. — [3] *Cr.* 47. 418.
[4] *Bl.* 38. 580.

Phosphortribromid.

Während Phosphorpentabromid auf Benzoesäure kaum einwirkt, sich auch hier durchaus verschieden vom Phosphorpentachlorid verhält, kam ISEN[1] folgender Art mit dem Phosphortribromid zum Benzoylbromid.

Geschmolzene und dann fein gepulverte Benzoesäure (3 Mol.) wird mit sphortribromid (2 Mol.) übergossen und das Gemisch am Rückflufskühler irmt. Mit der Auflösung der Säure beginnt eine gelinde, leicht zu regulde Reaktion, während deren Ströme von Bromwasserstoff entweichen. illiert man nach viertelstündigem Erwärmen im Vakuum und rektifiziert Destillat unter gewöhnlichem Druck, so erhält man aus 500 g Ausgangsrial nach der Gleichung

$$3C_6H_5.COOH + PBr_3 = 3C_6H_5.COBr + PO_3H_3$$

n 400 g Bromid.

Zum Ersatz von alkoholischen Hydroxylgruppen in Säuren ist es auch t brauchbar, wohl brauchbarer als das vorangehend schon besprochene phorpentabromid und auch als die Bromwasserstoffsäure in solchen n. So geschieht die Überführung der Pikolinmilchsäure in Pikolinbromionsäure am besten mit seiner Hilfe, wie es schon HARDY und CAL-[2] bei der Pyridinmilchsäure fanden. Denn als KNUDSEN[3] die Pikolinısäure

$$\text{(Pyridinring, } CH_3\text{, N)}\;C.OH<^{CH_3}_{COOH} \quad \text{in} \quad \text{(Pyridinring, } CH_3\text{, N)}\;CBr<^{CH_3}_{COOH}$$

linbrompropionsäure überzuführen suchte, und sie zu dem Zwecke in n grofsen Überschusse von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure löste, damit bei 100° und bei 150° im Einschlufsrohr digerierte, konnte er , die geringste Umsetzung erzielen. So wurden denn nunmehr 2 g linmilchsäure in einer Lösung von 20 g Phosphortribromid in 200 g refelkohlenstoff verteilt und das Lösungsmittel aus einer Retorte ablliert. Der Rückstand ward im Ölbade ca. $1^1/_2$ Stunden auf 130—140° zt und alsdann das überschüssige Tribromid durch sorgfältiges Waschen Äther entfernt. Ist die Operation richtig verlaufen, so löst sich jetzt die se unter kaum merklicher Erwärmung in Wasser zu einer tiefrot gefärbten sigkeit. Die wässerige Lösung wird nun in einem Vakuumexsiccator zur Syrupskonsistenz eingedunstet. Durch wiederholtes Behandeln mit ton in der Kälte gelingt es, die entstandene Pikolinbrompropionsäure von phosphorigen Säure sowie von harzigen Nebenprodukten zu trennen. Der ner noch syrupöse Rückstand wurde nach dem Verdunsten des Acetons Vakuum sodann mit einer genügenden Menge Bromwasserstoff und Goldomid zusammengebracht, worauf die Pikolinbrompropionsäure in Form ihres oldbromdoppelsalzes $C_9H_{10}BrNO_2.AuBr_3$ aus Wasser krystallisierte.

---

[1] *B.* 14. 2474. — [2] *Cr.* 105. 68. — [3] *B.* 28. 1767.

WALDEN erhielt in seiner schon erwähnten Arbeit den links-Bromä-

$$\begin{array}{l} CH.OH.C_2H_5 \\ | \\ CH.OH.C_2H_5 \end{array}$$

säureester, als er zu 50 g Weinsäurediäthylester, die mit Chloroform gemischt waren, vorsichtig 110 g Phosphortribromid, die 100 g Chloroform verdünnt waren, gab. Die Reaktion mufste durch wärmen auf dem Wasserbade gefördert werden. Alsdann wurde ein groß Teil des Chloroforms abdestilliert, und die nach Zugabe von Wasser obenaufschwimmende Chloroformschicht mit Chlorcalcium getrocknet im Vakuum fraktioniert, wodurch der reine „links"-Bromäpfelsäure

$$\begin{array}{l} CH.Br—COO.C_2H_5 \\ | \\ CH.OH—COO.C_2H_5 \end{array}$$

erhalten wurde. Während bekanntlich Phosphorpe chlorid bei der Einwirkung auf freie Weinsäure Chlorfumarsäure liefert, lingt es hier, infolge der niedrigen Versuchstemperatur und des schw wirkenden Reagenz, eine von den beiden Hydroxylgruppen erstens durch Halogen zu ersetzen, ohne dafs dabei zweitens die Aktivität des troffenen Kohlenstoffatoms[1] verloren geht, was vorher niemals hatte lingen wollen.

ALEXANDER[1] hat das Phosphortribromid zu einer Art von Varia des VOLHARDschen Verfahrens in der Weise benutzt, dafs 10 g Phen bernsteinsäure in einer mit Rückflufskühler verbundenen Retorte mit 11 Phosphortribromür übergossen wurden, wobei keinerlei Reaktion eintrat. dann aber mittelst eines Tropftrichters langsam 16 g Brom hinzuge wurden, löste sich die Säure unter heftiger Bromwasserstoffentwickelung Bildung des entsprechenden Bromids auf. Die weitere Verarbeitung Bromphenylbernsteinsäure erfolgte in der bereits beschriebenen Weise.

Auch WEGER[2] mischte vollkommen reine Sebacinsäure in Mengen je 100 g mit 100 g Phosphortribromid und setzte dann 220 g trocken Brom hinzu. Dabei entwickelte sich anfangs viel Bromwasserstoff und nach Zusatz von etwa 100 g alle Sebacinsäure klar gelöst war, hörte Gasentwickelung fast völlig auf. Nach 24stündigem Stehen wurde auf Wasserbade bis zum Aufhören der wieder lebhaft gewordenen Gasentwick erhitzt, was noch 6–8 Stunden erforderte. Die Gesamtmenge des Rü standes wog 178 g, was der theoretisch zu erwartenden Menge beim ständigen Übergange in Dibromsebacinsäure entsprach. Ihre Reindarstell gestaltete sich aber schwierig.

Er kam zu Tetrabromsebacinsäure durch mehrtägiges Erwärmen Sebacinsäure mit etwas mehr als für die Bildung der Verbindung nöti Mengen von Phosphortribromid und Brom. Das Rohprodukt wurde hier ihm mit Natriumbikarbonatlösung aufgenommen, und fraktioniert gefällt, bei die letzten Portionen die tetrabromierte Säure lieferten.

Vielleicht erweist sich die Gewinnung von Säurebromiden auf jen Umwege bequemer, den schon LIEBIG und WÖHLER zur Gewinnung Benzoyljodid benutzten, indem man so verfährt, dafs man die so leicht gänglichen Säurechloride mit einem geeigneten Bromsalz umsetzt. Die

[1] *B.* 28. 1293. — [2] *B.* 27. 1211.

gen Fällen zu derartigen Umsetzungen bereits verwendeten Salze finden um Schlusse des Kapitels. Diese Art der Säurebromidgewinnung ist s Wissens noch nicht auf ihre Verwendbarkeit geprüft.

Phosphorchlorobromid.

Statt des Phosphorpentabromids wird häufig das Phosphorchlorobromid Br_2 verwendet. LADENBURG und FRIEDEL zeigten wohl zuerst, dafs es organischen sauerstoffhaltigen Körpern gegenüber durchaus dem Fünfbromphosphor ähnlich verhält. Man erhält es durch Einwirkung von n auf Phosphortrichlorid bei Zimmertemperatur. Nach MICHAELIS[1] lefst man überschüssiges Phosphorchlorür mit Brom in eine Glasröhre so dafs diese zur Hälfte davon erfüllt ist. Nach einigen Tagen ist die ktion beendet, und durch Umkehren der Röhre läuft das überschüssige sphorchlorür von den Krystallen des Chlorobromids ab. Diese von gelbr Farbe zerfallen bereits bei 35°.

Es kann z. B. nach Art des Tribromids und Pentabromids zum Ersatz Sauerstoffes der Aldehydgruppe dienen, denn PATERNO und PISATI[2] ten mit seiner Hilfe Aldehyd $\begin{matrix} CHO \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ in Äthylidenbromid $\begin{matrix} CHBr_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ über und HAEL[3] erhielt mit ihm aus dem Butylaldehyd das Butylidenbromid.

Bromwasserstoffsäure.

Die Bromwasserstoffsäure findet hauptsächlich auf folgende drei Arten für omierungszwecke Verwendung. Einmal durch ihre Einwirkung auf Diazorper. Die Methode leidet daran, dafs der Verlauf durchaus kein glatter sein pflegt, und ist jetzt durch Verwendung des Kupferbromürs oder feinteilten Kupfers (siehe im Kapitel „Chlorieren") für diesen Zweck ganz in n Hintergrund gedrängt. Zweitens führt sie mit Alkoholen erhitzt oder in tu nascendi auf sie einwirkend, diese in gebromte Kohlenwasserstoffe über. Sind die Alkohole mehrwertig, so werden aber nicht alle Hydroxylgruppen gleichzeitig ersetzt. Drittens liefert sie durch Addition n ungesättigte Verbindungen gebromte Körper.

Das Verhalten diazotierter Verbindungen gegenüber Bromwasserstoffsäure zeigt folgende Mitteilung:

Man thut meist gut, wenn man auf diesem Wege zu bromierten Produkten kommen will, die Lösung des Diazosalzes statt mit starker Bromwasserstoffsäure allein, lieber mit starker Bromwasserstoffsäure und Bromwasser zu versetzen. Dadurch wird die Bildung eines Perbromids in der Flüssigkeit veranlafst, welches dann beim Kochen mit Alkohol in einen substituierten bromhaltigen Körper unter Wiederabspaltung des addierten Broms über-

---

[1] *B.* 5. 9. — [2] *Ann.* 221. 137. — [3] *B.* 14. 2105.

geht. Der Verlauf der Reaktion wird durch folgende Gleichungen wi gegeben:

$$C_6H_5-N_2-NO_3 + HBr + Br_2 = C_6H_5N_2Br-Br_2 + HNO_3$$

$$C_6H_5N_2BrBr_2 + C_2H_5.OH = C_6H_5Br + N_2 + 2HBr + C_2H_4O \text{ (Aldehyd)}.$$

Die Ausbeuten des Verfahrens lassen nach RICHTER[1] oft, aber i immer, viel zu wünschen übrig.

Denn er kam nach dieser Methode auf dem Umwege über das bromid, ohne den die Ausbeuten unbefriedigender sind, quantitativ Tribromanilin $C_6H_2.Br_3.NH_2$ zum Tetrabrombenzol $C_6H_2Br_4$, als er ess mit Eisessig übergoſs, salpetrige Säure einleitete, bis alles in Lösung gega war, und zu der so erhaltenen Lösung der Diazoverbindung konzentr Bromwasserstoffsäure und Bromwasser fügte. Sie erstarrte sofort zu Kryst des Tribrombenzoldiazobromids $C_6H_2Br_5N_2Br$. Kochte er nunmehr i fernerem Zusatz von Eisessig bis zum Aufhören der Stickstoffentwickl so krystallisierte beim Erkalten das Tetrabrombenzol aus.

Nach JACKSON und BANCROFT[2] ist dem Tetrabrombenzol, wenn es i diesem Verfahren dargestellt wird, manchmal Pentabrombenzol beigemi

Zur Überführung von Alkoholen in gebromte Kohlenwasserstoffe l man die Bromwasserstoffsäure gasförmig in sie ein. Soll sie ganz tro sein, so leitet man sie über Phosphorpentoxyd. Das Gemisch erhitzt i sodann, wenn es nötig sein sollte, im Einschluſsrohr etwa auf 100°. wollen aber nicht vergessen, daſs es oft bequemer sein wird, an Stelle ihr Brom nebst Phosphor auf den Alkohol zur Einwirkung zu bringen.

VELEY[3] sättigte z. B. trockenes Glycerin $C_3H_5(OH)_3$ mit trocke Bromwasserstoff, wusch hierauf mit Kalilauge, an deren Stelle man sicher besser ein Alkalikarbonatlösung nimmt, und destillierte unter mindertem Druck. Er kam so zum Monobromhydrin $C_3H_5Br.(OH)_2$.

So wenig bequem diese Art des Arbeitens mit Bromwasserstoff ist gestaltet sich dagegen seine Anwendung in statu nascendi zu einer fast l losen, und die beste Darstellung des Bromäthyls ist wohl immer die DE VRIJ[4] angegebene. Man übergieſst hierzu nämlich einfach 4 Teil pulvertes Bromkalium mit 5 Teilen einer Mischung von 2 Teilen ko trierter Schwefelsäure und 1 Teil 96prozentigem Alkohol, welches Ge also die Bromwasserstoffsäure in Freiheit setzt, worauf man nach ei Stunden destilliert und fraktioniert.

Doch darf die Bromwasserstoffsäure keine Gelegenheit zur Addition h sonst kann dieses die Ausbeute sehr verringern.

Nach GROSHEINTZ[5] soll man Allylbromid, das ist Monobrompro so darstellen, daſs man Bromkalium mit 50prozentiger Schwefelsäure gieſst und zu dieser erwärmten Lösung Allylalkohol tropfen läſst

$$CH_2=CH-CH_2.OH + HBr = CH_2=CH-CH_2Br + H_2O.$$

Nach MERLING[6] erhält man aber, weil sich auch bromreichere Öle b was bei der Doppelbindung im Alkohol infolge von Addition von I

[1] *B.* 8. 1428. — [2] *B.* 23. R. 459. — [3] *Ch. N.* 47. 39. — [4] *J. B.* 1857.
[5] *B. Par.* 30. 98. — [6] *Ann.* 278. 11.

serstoff nicht auffallen kann, auf diesem Wege nur 105 g Allylbromid s 100 g Allylalkohol. (Was sich bei dieser Addition bildet siehe am Schlusse ser Mitteilungen über die Bromwasserstoffaddition.) Leitet man dagegen in llylalkohol unter Abkühlung Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung, so entricht die erreichbare Gewichtszunahme zufällig einem Molekül, so dafs man s nicht einmal durch Wägung zu konstatieren braucht. Schon während des nleitens scheidet sich Allylbromid ab, und mehrstündiges Kochen am Rückflufskühler vollendet die Reaktion. Das durch Waschen mit Natronlauge und hliefslich Wasser gereinigte Allylbromid siedet nach dem Trocknen mit Calumchlorid sofort konstant bei 70—71°, und die Ausbeute beträgt über 93% r Theorie, indem er aus 840 g Allylalkohol 1620 g Allylbromid erhielt.

Zur Addition an ungesättigte Verbindungen verwendet man die Bromwasserstoffsäure entweder in wässeriger oder eisessigsaurer Lösung. Das llgemeine über Additionen an ungesättigte Verbindungen ist uns von eite 297 bekannt.

Fittig und Binder[1] übergossen z. B. Zimtsäure C_6H_5—CH=CH—COOH mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, schüttelten gut um und trierten nach 2 Tagen, worauf sich die Ausbeute an Bromhydrozimtsäure H_5.CHBr.CH_2.COOH als quantitativ erwies.

Eisessig löst bei gewöhnlicher Temperatur 68% Bromwasserstoff, und mit ser Lösung erhitzten Anschütz und Kinnkutt[2] die Zimtsäure kurze Zeit Einschlufsrohr, um ebenfalls zur Bromhydrozimtsäure zu kommen.

Aber die Temperatur kann auf die Art der Anlagerung von Einflufs n. So fanden Kraut und Merling,[3] dafs durch Anlagerung von Bromwasserstoff (als rauchende HBr zur Reaktion benutzt) bei 100° aus der Atropasre β-Bromhydratropasäure entsteht, während, wenn man nach Fittig[4] die ddition bei 0° sich vollziehen läfst, α-Bromhydratropasäure erhalten wird.

Ebenso giebt trockenes Bromwasserstoffgas mit trockenem Allylbromid H_2=CH—CH_2Br hauptsächlich Trimethylenbromid CH_2Br—CH_2—CH_2Br, hrend die Gegenwart eines Lösungsmittels oder feuchte Säure die Entstehung n Propylenbromid CH_3—CHBr—CH_2Br begünstigen. Letzteres bestreitet gomolez.[5]

Kalium-(Natrium)-Hypobromit.

Wir erfuhren im vorausgehenden, dafs durch Ansäuern von Kalium- oder triumhypobromitlösungen Brom in statu nascendi zur Einwirkung gebracht rd, und z. B. Slosson auf diesem Wege Acetanilid quantitativ in Acetrabromanilid übergeführt hat. Wendet man jedoch schwache Säuren an, e aus der Lösung nicht Brom, sondern die unterbromige Säure frei machen, wird man andere Resultate erzielen. Als solche Säuren empfehlen sich ohlensäure und namentlich Borsäure, wie wir auch beim Chlorieren mit terchlorigsaurem Kalk sehen werden.

Leitete Slosson[6] durch die klare Lösung, welche er erhielt, wenn er —18 g Kali in 140—180 g Wasser löste, 16 g Brom zufügte und hierzu

[1] *Ann.* 195. 132. — [2] *B.* 11. 1221. — [3] *Ann.* 264. 320.
[4] *Ann.* 195. 147. — [5] *B.* 23. *R.* 459. — [6] *B.* 28. 3266.

eine gesättigte Lösung von Acetanilid $CH_3—CO—NH.C_6H_5$ setzte, ei Kohlensäurestrom, so fielen alsbald Krystalle von Bromaminobenzol CH CO—NBr.C_6H_5 aus. Aber in viel reinerer Form und in einer Ausbeute 90 % der Theorie wurden sie erhalten, als er zu einer Lösung, die ei großen Überschuſs an Hypobromit enthielt, eine gesättigte Lösung von l säure in Wasser setzte. Schon in wenigen Stunden geht dieser Körpe Gegenwart von Feuchtigkeit in Acetparabromanilid über, welche Umlage man wohl im Sinne folgender Gleichungen

$$CH_3—CO—NBr.C_6H_5 + H_2O = CH_3—CO—NH.C_6H_5 + HOBr$$
$$CH_3—CO—NH.C_6H_5 + HOBr = CH_3—CO—NH.C_6H_4Br + H_2O$$

sich verlaufend denken muſs.

Die Wirkung der Hypobromitlösungen ohne Säurezusatz ist im gemeinen schwer vorauszusehen, so lieſsen Ciamician und Silber[1] eine l zentige Lösung von unterbromigsaurem Kalium auf Pyrrol wirken und erhi dadurch hauptsächlich Bibrommaleinimid. Für gewöhnlich gehen abe diesem Wege Substanzen aller Art in Bromoform $CHBr_3$ über, ja wenn sehr verdünnte Lösungen anwendet, liefern sie sogar Tetrabromkohle CBr_4. Von Wallach[2] rührt die letztere Beobachtung her, und er e die Bildung des Tetrabromkohlenstoffs so, daſs in der stark verdünnten L die Zersetzung verlangsamt und so dem Brom Gelegenheit geboten ist nascentes Bromoform, welches sich in konzentrierteren Lösungen sogleic solches ausscheidet, einzuwirken, bevor es sich als feste Masse dieser Re entziehen kann.

Damit hat Wallach auf einen Punkt hingewiesen, der für alles genisieren, wenn die Einführung von viel Halogen beabsichtigt ist, von esse sein muſs. Handelt es sich um Herstellung hochhalogenisierter Pr in Gegenwart von Lösungsmitteln, so wähle man also Beschaffenheit und l des Lösungsmittels so, daſs die anfänglich entstehenden niedrigeren Hal sierungsstufen nicht zur Ausscheidung in festem Zustande gelangen. An seits muſs es wohl im Anschluſs hieran möglich sein, Menge und Besch heit eines Lösungsmittels so zu wählen, daſs gerade die beabsi Halogenisierungsstufe aus ihm unlöslich ausfällt, und so leicht gew werden kann.

Collie[3] konstatierte die Entstehung von Tetrabromkohlenstoff diesen Bedingungen aus Alkohol, Aceton, Glycerin, Zucker, Citrone allen Alkaloiden, die er geprüft hat, u. s. f. Er giebt an, daſs die Au meist gering ist. Relativ große Mengen vermochte er nur aus Karbo und Orcin zu erhalten. Wie sehr jedoch auch hier die Versuchsbeding maßgebend sind, ergiebt sich aus dem folgenden Patent, das den Tetra kohlenstoff, durch Anwendung sehr verdünnter Lösungen, also auf der Collie vergeblich versuchten Wege, zu einem leicht zugänglichen K gemacht hat.

Man löst z. B. [illegible] kg Aceton[4] in [illegible] Liter Wasser. Der L werden [illegible] Liter Natronlauge vom spez. Gew. 1,33 und dann

---

[1] B. [illegible] — [2] A. [illegible] — [3] J. Ch. 1894. 1. 263.
[4] D. R.-P. [illegible]

ach 15—18 kg Brom zugesetzt. Dabei darf das Brom nie vorherrschend Nach einigem Stehen der Flüssigkeit setzt sich der entstandene Tetra- :ohlenstoff zu Boden. Arbeitet man in nicht so starker Verdünnung, ält man auf gleichem Wege Bromoform z. B. aus Lävulinsäure, Acet- iure, Mesityloxyd u. s. w.

Einführung von Brom an die Stelle von Chlor und Jod.

)as Brom ist im stande, aus manchen Verbindungen direkt Jod aus- ben und an seine Stelle zu treten. Aufserdem kann für diesen Zweck .upferbromid Verwendung finden, und mit Borbromid können geradezu nde Resultate erzielt werden. Die weiter versuchten Bromverbindungen bisher ohne Wichtigkeit geblieben.

Meyer und Müller[1] finden die Methode sehr zweckmäfsig zur Ge- ng von Isopropylbromid. Brom wirkt nämlich auf das aus Glycerin so gewinnbare sekundäre Propyljodid mit äufserster Heftigkeit unter massen- Jodabscheidung ein. Man erhält die beste Ausbeute, wenn man das che der theoretischen Menge an Brom anwendet.

Henry erhielt nach der Gleichung

$$CH_2J_2 + Br_4 = CH_2Br_2 + 2 Br J$$

mmethan, indem er das gebildete BrJ mit Kalilauge fortnahm.

Nach Biltz[2] kommt man vom Dijodäthylen, das jetzt leicht nach ihm halten ist (siehe im Kapitel „Jodieren"), wenn man es mit Brom über- , wobei sich die Mischung stark erwärmt, sogleich zum Tetrabromäthan, es durch Destillation im luftverdünnten Raume rein erhalten wird.

Zur Überführung organischer Jodide in Bromide ist auch das Kupfer- d wegen seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol sehr verwendbar. Mischt seine Lösung mit Jodallyl z. B., so entsteht nach der Gleichung

$$2 CuBr_2 + 2 C_3H_5J = 2 C_3H_5Br + Cu_2J_2 + Br_2$$

Niederschlag des unlöslichen Kupferjodürs und Bromallyl.

Das, wie die Gleichung zeigt, frei werdende Brom kann allerdings bei en Umsetzungen störend wirken. Nach Berthelot[3] würde vielleicht Zusatz von fein verteiltem Kupfer diesen Übelstand beheben.

Mit Bromkalium und Bromsilber lassen sich auch derartige Umsetzungen ingen, meist sind sie aber nicht glatt, und die Ausbeuten sehr schlecht.

Auch Aluminiumbromid kann in diesem Sinne Verwendung finden. Denn Gustavson[4] gehen die Chlorkohlenstoffe CCl_4, C_2Cl_4 und C_2Cl_6 durch elbe in die entsprechenden Bromide über.

Besson[5] gelang die Darstellung des bis dahin unbekannten, dem Phosgen sprechenden Dibromkohlenoxyds auf dem Wege, dafs er **Borbromid** mit

[1] *B.* 15. 1904. — [2] *B.* 30. 1208. — [3] *Ann.* 100. 124. — [4] *B.* 14. 1709.
[5] *Cr.* 120. 190.

der Hälfte seines Gewichtes Phosgen 10 Stunden im Einschlufsrohr auf 1
erhitzte. Durch Fraktionieren des Röhreninhalts trennte er hernach zu
das bei der Reaktion entstehende Borchlorid möglichst vom Rückstande. W
bei 30—40° und 60—70° übergegangen war, wurde in mit Eis ver
Natriumhyposulfitlösung gegossen, die den Rest des Borchlorids und fr
Brom entfernte. Was nunmehr bei 35—37° siedete, erwies sich als CO
Chlorbromkohlenoxyd, während $COBr_2$ das Dibromkohlenoxyd eine sch
gelbe, bei 63—66° siedende Flüssigkeit ist, die in ihren Eigenschaften
dem Phosgen ähnelt.

Wenn im Chlorbromkohlenoxyd die Halogene nacheinander reagier
worüber wir näheres bei der Darstellung der „gemischt halogenisierten V
bindungen" hinsichtlich anderer gemischt halogenisierter Körper hören wer
so könnte ihm eine grofse Zukunft bevorstehen, denn die Anzahl der
dann mit seiner Hilfe darstellbaren gemischten Ketone müfste ja eine
erschöpfliche sein.

Das abweichende Verhalten von Chlor und Brom bei Substitutionen.

Über das verschiedene Verhalten von Chlor und Brom bei der Su
stitution in der aliphatischen Reihe hat VICTOR MEYER zahlreiche Vers
anstellen lassen. HERZFELDER,[1] der an diesen beteiligt war, hat schlief
aus der Gesamtheit der Arbeiten folgendes Gesetz ableiten können.

Während alle Monochloride und Monobromide bei weiterer Einführ
eines Chloratoms oder Bromatoms Körper liefern, welche an demselben Koh
stoff nur ein Halogenatom enthalten, und während alle Bromide, mögen
nun wenig oder viel Bromatome enthalten, bei weiterem Bromieren im
Polybromide liefern, welche an einem Kohlenstoff nur ein Bromatom enthal
verhält sich das Chlor nur bis zum Eintritte des zweiten Chloratoms eben
Vom Eintritte des dritten Chloratoms an verhalten sich Chlor und Br
gänzlich verschieden: von nun ab treten die neu eingeführten Chloratome
vielen der hierauf untersuchten Fälle gerade mit Vorliebe an Kohlenstoffat
an welchen sich bereits Chlor befindet.

Wird in ein Monohalogenid ein zweites Halogenatom eingeführt,
tritt dasselbe immer an dasjenige Kohlenstoffatom, welches dem bereits ha
genierten benachbart ist. Bei weiterer Substitution gilt dies nur noch
das Brom, von welchem, soweit bisher erforscht, bei glatter Substitution n
mals mehr als ein Atom an 1 Kohlenstoffatom gebracht werden kann. B
der Einführung eines dritten Chloratoms tritt dies dagegen häufig an ein b
reits mit Chlor verbundenes Kohlenstoffatom.

Bromide, welche an jedem Kohlenstoffatom bereits ein Brom gebunden
halten, lassen sich glatt nicht weiter bromieren, Chloride nehmen noch weiteres
Chlor auf. Ein normaler Kohlenwasserstoff nimmt bei der glatten Bromierun
gerade so viel Brom auf, als er Kohlenstoffatome enthält: Methan 1, Äthan
Propan 3 Bromatome; ferner, soweit die vorliegenden Versuche zu schliefs
erlauben, Butan 4, Hexan 6, Heptan 7, Oktan 8 Bromatome.

---

[1] *B.* 26. 2432 und 27. 489.

'erhalten der Chloride ist von dem der Bromide so vollständig , dass das symmetrische Trichlorpropan, $CH_2Cl—CHCl—CH_2Cl$, aus einem einzigen der 4 bereits bekannten Dichlorpropane zu er- Vom Propylenchlorid ausgehend, bekam er ein Trichlorid, das noch gruppe enthält; diese Methylgruppe ist durch Chlor so schwer an- ıſs es nicht möglich war, nur in diese Gruppe ein Chloratom ein- ndern es wurde stets gleich ein Pentachlorpropan erhalten, welches nmer noch die Methylgruppe unangegriffen enthält, wofür sein edepunkt spricht.

nden im vorangehenden nähere Angaben über:

id S. 296. 321.
italid S. 296.
S. 310. 320.
d S. 305.
nid S. 316. 319.
S. 320. 323.
edibromür
d S. 317.
S. 288.
id S. 288.
S. 286.
reester S. 316.
. 310. 320.
nsteinsäure
3.
S. 302.
320. 323.
luolsulfosäure
nzol S. 323.
293.
S. 289. 296.
äure S. 314.
hyd S. 308.
üre S. 287.
S. 285. 309.
omid S. 286.
nsäure S. 287.
nsäureester
säureester)
ubensäure
urechlorid
uol (aus der
S. 301.
S. 306. 316.
aus der Sulfo-
01.
re S. 294. 306.

Bromfuril S. 285.
Bromhexahydrobenzoesäure S. 314.
Bromhydratropasäure S. 321.
Bromhydrin S. 320.
Bromhydroximtsäure S. 321.
Bromkampfersäure S. 282.
Bromlävulinsäure S. 294.
Bromnaphtalinsulfosäurebromid S. 315.
Bromnaphtylamin S. 296.
Bromnitrobenzol S. 304.
Bromnitromethan S. 303. 309.
Bromnitroximtsäure S. 300.
Bromoform S. 322.
Bromoxybenzaldehyd S. 293.
Bromoxybenzoesäure S. 305.
Brompentamethylphloroglucin S. 291.
Bromphenol S. 289. 295.
Bromphenylbernsteinsäure S. 318.
Bromphenylmethylfurfurantetrabromid S. 285.
Bromphtalimid $C_8H_4O_2.NBr$ *S. 290.*
Brompikrin S. 308.
Brompiperidin S. 309.
Brompropionsäure S. 306.
Brompropionsäureester (aus Milchsäureester) S. 316.
Brompropionylphenetidin S. 312.
Brompropylen S. 320.
Bromsaligenin S. 290.
Bromtoluidin S. 288.
Bromtoluylsäure S. 285. 291.
Bromwasserstoffdarstellung S. 281.
Bromwasserstofflösung sp. G. d. S. 281.

Bromxylylenbromid S. 312.
Butylidenbromid S. 319.
Chloralizarin S. 302.
Chlorbrombenzoesäure S. 290.
Chlorbromkohlenoxyd S. 324.
Chlorfumarsäure S. 316.
Diazobenzolperbromid S. 292.
Dibromaldehyd S. 295.
Dibromalloximtsäureester S. 299.
Dibromanthrachryson S. 302.
Dibromanthranilsäure S. 285.
Dibromanthrapurpurin S. 302.
Dibrombenzidin S. 297.
Dibrombenzoesäure S. 294.
Dibrombenzol S. 304.
Dibrombernsteinsäure S. 299.
Dibrombrenztraubensäure S. 294.
Dibrombuttersäure S. 298.
Dibromcollidin (aus Collidinkarbonsäure) S. 303.
Dibromdinitrostilben S. 299.
Dibromessigsäure S. 306.
Dibromhexahydrophtalsäure S. 314.
Dibromkohlenoxyd S. 323.
Dibromkrotonsäure S. 300.
Dibromlävulinsäure S. 294.
Dibrommaleinimid S. 322.
Dibromnaphtalin S. 268.
Dibromnitrobenzol S. 304.
Dibromoxybenzaldehyd S. 293.
Dibromphtalsäure S. 307.
Dibrompimelinsäure S. 314.
Dibrompropan S. 324.

Dibrompropylalkohol S. 287.
Dibromsaligenin S. 290.
Dibromsebacinsäure S. 318.
Dibromsulfanilsäure S. 295.
Dibromtoluidin (aus der Sulfosäure) S. 287. 288.
Dibromtoluylsäure S. 291.
Dibromzimtsäure S. 298. 299.
Dichloralizarin S. 302.
Dichlordibrompropionsäure S. 300.
Dicyanstilben S. 286.

Hexabrombenzol S. 304. 306. 308.
Hexabromnaphtalin S. 304.
Hexachlordibromacetylaceton S. 282.
Hexajodaceton S. 303.

Isodibrombernsteinsäureanhydrid S. 298.

Oktobromanthracen S. 306.
Oktobromdinaphtylamin S. 304.
Oktobromdipropargyl S. 300.

Pentabromaceton (aus Acetondikarbonsäure) S. 302.
Pentabromanthrachinon S. 285.
Pentabrombenzol S. 305. 320.
Pentabromnaphtol S. 304.
Pentachlorpropan S. 325.
Pikolinbrompropionsäure (aus Pikolinmilchsäure) S. 317.
Propylbromid S. 323.
Propylenbromid S. 306. 321.

Tetrabromäthan S. 323.
Tetrabromäthylpyrrol S. 292.
Tetrabrombenzol S. 320.
Tetrabromkohlenstoff S. 306. 322.
Tetrabromkrotonsäure S. 300.
Tetrabromphenolphtalein S. 293.
Tetrabromphtalsäure S. 3
Tetrabromphtalsäureanhydrid S. 307.
Tetrabrompyrrol S. 2
Tetrabrompyrrolkarbonsäure S. 292.
Tetrabromsebacinsäure S. 318.
Tetrabromterpen S. 291.
Tetrabromxylol S. 304.
Tiglinsäuredibromür S. 300.
Tribromaldehyd S. 295.
Tribromanilin S. 295.
Tribrombenzol S. 307.
Tribromflavopurpurin S. 295.
Tribromkampfer S. 316
Tribromkrotonsäure S.
Tribromphenol S. 289.
Tribromphenolbrom S.
Tribrompyvurin S. 29
Tribromresorcin S. 296.
Trimethylenbromid S. 321.

Xylylenbromid 286.

Chlorieren.

Darstellung des Chlors.
Anwendungsweisen des Chlors.
Abwägen des Chlors.
Entfernen von überschüssigem Chlor und Chlorwasserstoff.
Einwirkung von Chlorgas.
Chlor in Lösungsmitteln.
Addition von Chlor an ungesättigte Verbindungen.
Chlorieren in Gegenwart von Chlorüberträgern.
Weitere Chlorierungsmittel.
Einführung von Chlor an Stelle von Brom und Jod.

Man führt Chlor in organische Verbindungen durch direkte Einwirk von Chlorgas ein. Auch hat man Chlorüberträger.

Als Chlorüberträger haben etwa folgende Verwendung gefunden:

Antimonchlorid.
Eisen, Eisenchlorid.
Jod.
Molybdänpentachlorid.
Phosphorpentachlorid.
Schwefel.
Zinkchlorid, Zinn.

ufserdem hat man folgende Reagentien zum Chlorieren benutzt:

lchlorid, Antimonpentachlorid.
mhypochlorit, Chlorige Säure, Chlorjod, Chromoxychlorid, Cyanurchlorid.
rchlorür.
en, Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphortrichlorid.
ure, Schwefelchlorür, Schwefeltetrachlorid, Sulfurylchlorid, Sulfuryloxychlorid.
ylchlorid.

chliefslich läfst sich auch Chlor in manchen Fällen gegen Brom und nderer Verbindungen austauschen.
ei weitem am meisten finden das Chlorgas und das Phospentachlorid zum Chlorieren Verwendung.

Darstellung des Chlorgases.

hlorgas wird entwickelt durch Übergiefsen eines Gemisches aus 5 Teilen salz und 5 Teilen Braunstein mit einer kalten Mischung von 6 Teilen er mit 12 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und nachheriges gelindes rmen. Das Verfahren, welches Verfasser stets benutzt, liefert einen mäfsigen, fast trocknen Chlorstrom.
Neuerdings empfiehlt KLASON,[1] das Gas aus Braunstein und Salzsäure iem von ihm beschriebenen thönernen Apparate zu entwickeln. Auf die tzung des Chlorkalks als Chlorquelle für Laboratorien hat wohl zuerst ich KÄMMERER hingewiesen.[2] Als dann WINKLER[3] im Jahre 1887 llte, dafs sich der Prozefs der Zersetzung des Chlorkalks durch Salz-, wenn man den Chlorkalk mit Gips formt, im KIPPschen Apparate hren lasse, fand die Methode viele Anhänger. Nach KLASON[1] hat man 'ormen gar nicht nötig, sondern kann ihn als Pulver verwenden. Trotz-st die Bereitungsweise so ziemlich wieder verlassen, weil ihr, wenn man ngere Zeit benutzt, mancherlei Übelstände anhaften.
Seitdem die Badische Anilin- und Sodafabrik[4] flüssiges Chlor in den lel bringt, das seiner Reinheit halber sehr zu empfehlen ist (siehe weiter- sind gröfsere Laboratorien zu seinem Gebrauche übergegangen und t sicher bei der bequemsten Methode angelangt. Dieses flüssige Chlor sich bei Kühlung mit fester Kohlensäure und Äther nach HERZFELDER[5] gut in Glasröhren einschmelzen, wobei man gleichzeitig etwas Eisendraht Überträger zusetzen kann.
Entwickelt man Chlorgas, wie es viel geschieht, durch Erhitzen von umchlorat mit Salzsäure, so darf man nicht übersehen, dafs dem Gase Chlordioxyd beigemischt ist. Dieses verdankt nach SCHACHERL[6] seine stehung der neben der Hauptreaktion

$$KClO_3 + 6HCl = KCl + 3H_2O + 6Cl$$

laufenden Nebenreaktion

$$KClO_3 + 2HCl = ClO_2 + KCl + Cl + H_2O.$$

[1] *B.* 23. 330. — [2] *B.* 9. 1548. — [3] *B.* 20. 184.
[4] *D. R.-P.* 50329 und *Ann.* 259. 100. — [5] *B.* 26. 1258. — [6] *Ann.* 182. 196.

Die Menge des Chlordioxyds schwankt je nach der Temperatur, bei welch man arbeitet. Sie kann höchstens bis auf 5 % heruntergedrückt[1] werd Nach des Verfassers Erfahrungen ist es z. B. unmöglich, mit so entwickelt Chlorgas Chlorstickstoff herzustellen.

Weiter hat sich bekanntlich herausgestellt, dafs auf elektrolytisch Wege dargestelltes Chlor nicht zweckmäfsig zur Herstellung von Chlork ist. Denn es beeinflufst den Kalk in anderer Weise, als das auf chemisch Wege dargestellte Gas. Dieses soll nach SINDING[2] davon herrühren, d das elektrolytisch entwickelte Chlor oder sicher ein Teil von ihm sehr vi aktiver ist, als das nach älteren Verfahren gewonnene. Deshalb soll es i stande sein, den im Kalk enthaltenen Sauerstoff aus dieser Verbindung a zutreiben, so dafs man an Stelle des Hypochlorits im Chlorkalk Chlorid hält, was nach ihm durch folgende Gleichung wiedergegeben wird:

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaO + 2HCl + O = CaCl_2 + H_2O + O,$$

während doch der Prozefs in folgender Weise etwa vor sich gehen sollte:

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaCl_2O + H_2O.$$

Vielleicht lassen sich daher mit elektrolytisch entwickeltem Chlor a Wirkungen auf organische Körper erzielen, die mit gewöhnlichem Chlor ni zu erreichen sind, bezw. stört es den Verlauf mancher mit letzterem du führbaren Reaktion. Nach SINDING mufs man elektrolytisches Chlorgas 700—800° erhitzen, bis es sich nach dem Abkühlen wie sonstiges Chlo verhält, die eine Modifikation (?) ist also nur sehr schwer in die andere ü zuführen. Darauf mag sich auch eine Bemerkung in folgenden Angaben ziehen.

Von besonderem Interesse über Chlorieren im Fabrikbetriebe sind n lich sicherlich die Mitteilungen BRUNCKS[3] in seiner in grofsen Zügen gebenen Darstellung der gegenwärtigen synthetischen Gewinnung des Ind über die wir im Kapitel „Oxydation“ nähere Angaben finden werden, in Badischen Anilin- und Sodafabrik, die während des Druckes dieses Buches schienen: „Da sowohl die Darstellung der erforderlichen Mengen Chlore säure, als auch die Oxydation des Phtalimids zu Anthranilsäure grofse Men Chlor erforderten, so mufste hierfür eine billige Quelle geschaffen werden. doch schon jetzt (1901) gegen 2 Millionen Kilogramm Eisessig jährlich chlorieren. Weder das WELDONsche[4] noch das DEACONsche[5] Verfahren kon hier genügen, das erstere, weil danach das Chlor zu theuer blieb, das letz weil es ein zu verdünntes Chlor lieferte.“ Die Fabrik erwarb deshalb beste zur Zeit bekannte Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von C aus Chloralkalien. „Nur im Punkte der Reinheit genügte das nach di Verfahren gewonnene Chlor noch nicht unseren hohen Ansprüchen. Da uns zu Gute, dafs wir in unserem Chlorverflüssigungsverfahren ein M hatten, das Chlor in reinster Form darzustellen.“

---

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chemie* 7. 17.
[2] *D. R.-P.* 99767.
[3] *B.* 33. Sonderheft zur Einweihung des Hofmannhauses, S. LXXXII.
[4] also Braunsteinregenerierungsverfahren.
[5] also Oxydation der Salzsäure mit Luft in Gegenwart von Kontaktsubsta

Anwendungsweisen des Chlors.

Man läfst Chlorgas für sich oder mit anderen Gasen verdünnt auf die
bstanzen wirken. Das zu chlorierende Material kommt unverdünnt, ver-
nnt, oder in Lösungsmitteln aufgeschwemmt oder gelöst zur Verwendung.
eiter läfst man das Chlorgas in statu nascendi wirken, und schliefslich läfst
n es von ungesättigten Verbindungen addieren.

Auch hier werden sich wie beim Bromieren Fälle anreihen, die zeigen,
ls man manche Chlorderivate besser auf Umwegen als durch direkte Ein-
rkung von Chlor auf das eigentliche Ausgangsmaterial darstellt.

Des weiteren gilt auch vieles allgemeine über das Chlorieren, von dem
ir bereits beim Bromieren über das Arbeiten mit diesem Halogen hörten.

Abwägen des Chlors.
Entfernen von überschüssig zugesetztem Chlor.

Im allgemeinen pflegt man, im Gegensatz zum Arbeiten mit Brom, nicht
rade mit bestimmten Mengen Chlor zu arbeiten. Weil deren Bestimmung
icht bequem ist, wird sie häufig vernachlässigt. Das ist gewifs mit ein
rund, aus dem die Erfolge des Chlorierens mit Chlorgas so oft hinter denen
es Bromierens mit Brom zurückstehen. Hat man aber eine genau berech-
ete Quantität von Chlor einzuführen, so entwickelt man sie aus abgewogenen
Mengen von Kaliumbichromat oder Kaliumpermanganat und Salzsäure, und
leitet schliefslich Kohlensäure durch den Apparat, um auch die letzten Reste
Chlor zur Wirkung zu bringen. Dagegen sind die käuflichen mit flüssigem
Chlor gefüllten Gefäfse zu schwer, als dafs man die kleinen Mengen Chlor,
um die es sich in den Laboratorien fast immer handelt, durch ihre Gewichts-
abnahme konstatieren könnte, während technisch auf diesem Wege die Menge
des zur Verwendung gelangenden Chlors durch Abwägen ebensogut wie die
des Broms bestimmt werden kann.

Kleine Mengen Chlor, die quantitativ zur Wirkung gelangen sollen,
bringt man mit völliger Sicherheit im Einschlufsrohr zur Wirkung, wie wi
Seite 80 bereits ausführlich mitgeteilt haben.

Im allgemeinen wird jedoch der umgekehrte Weg beim Wägen des
Chlors eingeschlagen, indem man nicht das Chlor sondern das Gefäfs samt
seinem Inhalt wägt, in welches das Chlor eingeleitet wird, und nun aus dessen
Gewichtszunahme die Menge des in das zu chlorierende Material geleiteten
Chlors zu erfahren sucht. Sehr zuverlässig wird die Methode ja im all-
gemeinen nicht sein, da während des Chloreinleitens das bei der Substitution
sich bildende Chlorwasserstoffgas teils gelöst bleiben, teils entweichen wird
was die Wägung zu einer sehr ungenauen machen mufs.

Allerdings ist die Erzielung grofser Genauigkeit auch hier nicht völlig
ausgeschlossen, und folgendes Patent, welches zugleich zeigt, wie der Erfolg
des Chlorierens unter Umständen geradezu vom quantitativen Arbeiten ab-
hängt, lehrt uns ein hierzu brauchbares Verfahren.

Beim Einführen von Chlor in den Kern des m-Kresols $C_6H_4<^C_O$ wurden immer nur mehrfach substituierte Produkte[1] erhalten, was um s fallender sein mufste, als sich aus der Ortho- und Paraverbindung Monosubstitutionsprodukte[2] gewinnen lassen. Es gelingt jedoch, die Bi von Dichlormetakresol zu verhüten und zu Monochlormetakresol zu ko wenn man genau bestimmbare Mengen Chlor in hinreichend verdünnter L und bei niedriger Temperatur zur Einwirkung gelangen läfst, was man folg mafsen erreicht.

10,8 kg reines Metakresol[3] werden mit der fünffachen Menge E verdünnt, worauf man in die durch Eis sorgfältig gekühlte Lösung ge zur Bildung von Monochlormetakresol nötige Menge Chlor einleitet. Chlorierung erfolgt natürlich nach der Gleichung

$$C_6H_4.OH.CH_3 + Cl_2 = C_6H_3.OH.CH_3.Cl + HCl,$$

und so mufs man so viel Eisessig verwenden, dafs bei der Reaktionste tur sämtliche Salzsäure gelöst bleibt, sonst läfst sich der Endpun Chlorierung durch Wägung nicht scharf bestimmen, und Bildung von D kresol ist unvermeidlich. Nach beendeter Chlorierung giefst man di essiglösung in viel Wasser, schüttelt mit Äther aus, und erhält na Abtreiben des letzteren das rohe Reaktionsprodukt in Form eines helle Bei dessen Destillation geht die Hauptmenge bei 235° über und erst der Vorlage zu Krystallen, die absolut chemisch rein und frei vo meren sind.

In gleicher Weise kann man natürlich verfahren, wenn die betr Verbindung mehrere Chloratome aufzunehmen vermag, ohne dafs da Grenze ihrer Aufnahmefähigkeit für Chlor erreicht wäre. Man unte dann auch hier den Prozefs, nachdem die berechneten Mengen eingeleit

Führen wir hier auch einmal einen Fall an, bei dem der nach des soeben beschriebenen Patentes jetzt erreichbare Erfolg kurze Zeit v Erscheinen desselben ausblieb, weil kein geeignetes Lösungsmittel z wendung kam.

Die Darstellung des ω_2-Tetrachlor-o-xylols $C_6H_4<^{CHCl_2\,(1)}_{CHCl_2\,(2)}$ soll sc sein, wenn es sich um Herstellung gröfserer Mengen[4] handelt. Das Chl nach den bisherigen Versuchen nur sehr langsam durch das heifse Xy leitet werden, weil sonst erhebliche Mengen des chlorierten oder auch chlorierten Kohlenwasserstoffs von der Salzsäure mitgeführt werden, alsdann die Gewichtszunahme den Mafsstab für den Verlauf der Chlo nicht mehr abgeben kann. Die Ausbeute ist deshalb nie über 50 bringen gewesen. Die passende Verwendung eines Lösungsmittels wür also wohl abhelfen können, wobei man, falls es sich als nötig erweisen aus der heifsen Flüssigkeit austretendes salzsaures Gas in hinter dem flufskühler vorgelegten Alkali auffangen und mitwiegen könnte. Infol schwierigen Darstellung der Tetrachlorverbindung ist deshalb die Dars der Tetrabromverbindung als empfehlenswerter vorgeschlagen worden hiernach wohl nicht mehr zutrifft.

[1] *B.* 19. 927. — [2] *B.* 16. 1598. — [3] *D. R.-P.* 90847. — [4] *B.* 28. 1830

ls Zeichen, dafs ein Körper nicht mehr im stande ist Chlor aufzu-
n, betrachtet man die von freiem Chlor herrührende grünliche Färbung des
onsprodukts. Solchen Überschufs kann man z. B. durch Zugabe von
iger schwefliger Säure entfernen, bequemer aber durch Verwendung von
mbisulfit, weil dessen Lösung in konzentriertem Zustande so sehr viel
schweflige Säure enthält. Ferner kann man ihn durch Erwärmen oder
einen lebhaften Luftstrom bezw. indifferenten Gasstrom entfernen. Man
t in letzterem Falle die vollständige Entfernung am Nichtmehreintritt
läuung von Jodkaliumstärkepapier,[1] indem man ein solches Reagens-
in den austretenden Luftstrom hält.
uch Schütteln mit Quecksilber nimmt überschüssiges Chlor fort; dann
nan aber beachten, dafs, wenn so behandelte Lösungen mit Äther aus-
ttelt werden, in diesen Chlorquecksilber mit übergeht.

Entfernen der Chlorwasserstoffsäure.

Vill man die mit der Substituierung der Körper verbundene Bildung von
rasserstoffsäure im Reaktionsgemisch unschädlich machen, weil sie dem
f der Reaktion unzuträglich ist, so wird man geeignete Oxydations-
wie Kaliumchlorat, Bleioxyd und ähnliches zugeben müssen. Auf die
ganz unbedenkliche Verwendung des Kaliumchlorats wegen der im vor-
enden bereits erwähnten Bildung von Chlordioxyd sei hier nochmals
iesen, da sie leicht die Ursache der Bildung verunreinigter Produkte
kann.
Venn es sich um sehr beständige Körper handelt, kann auch Schwefel-
nhydrid hierzu dienen, indem dieses mit dem Chlorwasserstoff zu
yloxychlorid $SO_2<^{OH}_{Cl}$ zusammentritt, $SO_3 + HCl = SO_2<^{OH}_{Cl}$ und
es bei höherer Temperatur abdestilliert (siehe Seite 339).
n sehr vielen Fällen wird aber angefeuchtetes Calciumkarbonat bei
geeigneter als irgend eines der genannten Mittel zur Absorption der
enden Salzsäure sein. Lösliche Karbonate sind natürlich nicht brauch-
eil sie Veranlassung zur Entstehung von Kalium- bezw. Natriumhypo-
geben würden. Hierfür sei folgender Fall angeführt:
BARBAGLIA[2] hat schon zur Darstellung von Chloraceton Chlor in Aceton
t. Er hat aber hierbei übersehen, dafs unter dem Einflufs der sich
den Salzsäure Kondensation des Acetons nebenherläuft, und da der
punkt eines dieser Kondensationsprodukte nämlich des Mesityloxyds
viel von dem des Chloracetons verschieden ist, haben auch spätere Dar-
r, die dieses ebenfalls nicht beachteten, das Chloraceton nicht rein er-
n können; so sagt TSCHERNIAK,[3] noch 18 Jahre nach BARBAGLIAS
ffentlichung, dafs dessen Verfahren allein für die Darstellung gröfserer
gen von Chloraceton in Betracht kam, obgleich es selbst bei sorgfältig-
n Arbeiten ein Präparat mit mindestens 15 % fremden Beimengungen
rt. Zu reinem Monochloraceton kommt man aber nunmehr leicht, wenn
n nach FRITSCH[4] BARBAGLIAS Verfahren so abändert, dafs man bei der

[1] *B.* 22. 2525. — [2] *B.* 7. 467. — [3] *B.* 25. 2631. — [4] *D. R.-P.* 69039.

Substitution des Acetons die Salzsäure im Momente des Entstehens bi
Von ihm rührt die Verwendung des Calciumkarbonats für diesen Z
her, und sein Verfahren ist folgendes: In ein Gefäß, welches von au
durch fließendes Wasser gekühlt wird und mit einem Rückflußkühler
bunden ist, bringt man etwa 10 Teile Marmor und 40 Teile Aceton. D
leitet man einen nicht zu starken Chlorstrom ein, und läßt aus einem T
trichter langsam Wasser, im Ganzen 18—20 Teile, zutropfen. Nach
24 Stunden werden die beiden Schichten, die sich inzwischen überein
abgesetzt haben, getrennt. Die obere Schicht enthält Aceton und M
chloraceton. Sie wird sorgfältig fraktioniert. Das bei 118—120° sied
Produkt ist dann ein fast absolut reines Monochloraceton.

Gestattet möge sein, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß bei
legenheiten aller Art diese Methode zur Bindung entstehender Halogenwa
stoffsäure durch gleichzeitig anwesendes Calciumkarbonat angebracht
kann. So kommt Calciumkarbonat bereits auch technisch[1] in Betracht, w
es sich darum handelt, die Äthylierung von Amidosäuren mit Chloräthyl
absolut neutraler Lösung vorzunehmen. Dann verwendet man eben
Natriumsalz der Amidosäure und das Chloräthyl in Gegenwart von Calci
karbonat

$$CH_2<\begin{smallmatrix}NH_2\\COONa\end{smallmatrix} + ClC_2H_5 = CH_2<\begin{smallmatrix}NH.C_2H_5\\COONa\end{smallmatrix} + HCl,$$

welches die von der Reaktion gelieferte Salzsäure auch hier in statu nasc
bindet.

Einwirkung von Chlorgas.

a) Unverdünntes Chlor.

Will man Chlor auf Flüssigkeiten wirken lassen, so kann man es di
in diese einleiten.

Seine Einwirkung im direkten Sonnenlicht ist stets lebhafter, als
zerstreuten Tageslicht. So wirkt es auf Chloroform, welches dabei in T
chlorkohlenstoff übergeht, überhaupt nur unter dieser Bedingung, wenn
keinen Überträger anwendet.

Um das Chlor auf möglichst große Oberflächen wirken zu lassen,
man etwa wie CLOEZ[2] verfahren. Er löste Citronensäure in ihrem an
halbfachen Gewicht Wasser, ließ diese Lösung auf Bimssteinstücke trop
indem zugleich von unten ihr ein Chlorstrom entgegengeleitet wurde, und
hielt so Pentachloraceton.

Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe gilt hierbei die von BEIL
und GEITNER[3] aufgestellte Regel, daß bei Gegenwart von Chlorüberträ
das Chlor an den Ring tritt, wenn man in der Kälte arbeitet; chlort man
gegen bei Siedetemperatur, so geht es in die Seitenkette (siehe aber Seite
Auch ist bei Körpern der aromatischen Reihe die Temperatur von gro
Einfluß darauf, an welche Stellen am Ringe die Chloratome gehen. Be
hauptete VARNHOLT,[4] daß, wenn man Phenol bei so niedriger Tempe

[1] *D. R.-P.* 73128. — [2] *B. Par.* 39. 636. — [3] *Ann.* 139. 332.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 36. 22.

. das Erstarren vermieden wird, mit Chlor behandelt, sich bis 43 %
rphenol bilden, während bei gewöhnlicher Temperatur viel weniger
em neben dem gleichzeitig erhaltenen Parachlorphenol entsteht.
eint diese Angabe nicht ganz zuverlässig zu sein. Denn, wenn
lge des schon bei der Bromierung (Seite 289) erwähnten Patentes
lorgas in 94 kg auf 150—180° erhitztes Phenol leitet, erhält man
s o-Chlorphenol. Zum Reaktionsprodukt setzt man hernach 10 kg
r gelöstes Ätznatron, welches hauptsächlich die Verunreinigungen
orauf das Orthochlorphenol unterhalb 200° übergeht.
t besonders leicht scheint das Chlor in die Seitenkette zu gehen,
e eine Aldehydgruppe ist, wobei es in dieser den Wasserstoff durch
etzt, und auf die Art den Aldehyd in Säurechlorid überführt. So
ylchlorid zuerst auf diese Weise dargestellt worden. Liebig und
[1] erhielten es, als sie in bis zum Sieden erhitzten Benzaldehyd Chlor-
nge einleiteten, als sich Salzsäure entwickelte, und das Produkt her-
ifizierten

$$C_6H_5-COH + Cl_2 = C_6H_5-COCl + HCl.$$

es scheint auch die gegenwärtige Methode der technischen Dar-
des Benzoylchlorids zu sein, die das Vorkommen von im Kern
gen Benzoylchlorid erklärt, indem bei dieser Reaktion auch ein
lor in den Kern eintreten wird (siehe Seite 234).
igens sei hier auch angeführt, daſs nach Seelig[2] Chlor auf manche
ltend wirken, und man auf diesem Wege auch von ihnen aus zu
riden kommen kann. Er empfiehlt dazu in Benzylacetat, das aus
chnisch nicht schwer zu erhalten ist und das man mittels Ölbades
)° heiſs erhält, Chlor einzuleiten, worauf sich nach der Gleichung

$$H_5-CH_2.OOC-CH_3 + 4Cl = C_6H_5-COCl + CH_3-COCl + 2HCl$$

lorid und Acetylchlorid bilden, die durch fraktionierte Destillation
werden. Wie viel Chlor mag dabei aber auch in den Kern des
lorids, bezw. ins Acetylchlorid wandern? Diese Methode wird der
Darstellungsweise der Säurechloride aus den zugehörigen Säuren
hosphorpentachlorid wenig Abbruch thun.

ersetzt schmelzbare Körper werden auch für Chlorierungszwecke ge-
n, und durch diese Flüssigkeit wird dann Chlor geleitet. Paranitro-
$C_6H_4<^{CH_3\ (1)}_{NO_2\ (4)}$ z. B., welches im Ölbade auf 130° erhitzt ist, wird zu
lorierung unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 160°
mit trockenem Chlorgas behandelt, bis die berechnete Zunahme erfolgt
Reaktionsmasse wird nacheinander mit Wasser, verdünnter Sodalösung
derum mit Wasser ausgewaschen und zum Schluſs aus Alkohol um-
isiert. Es bildet sich so Paranitrobenzylidenchlorid $C_6H_4<^{CHCl_2 (1)}_{NO_2\ (4)}$.
scheint die Darstellung der Verbindung auf diesem Wege mit be-
n Schwierigkeiten verknüpft zu sein. So vermochten Zimmermann

[1] Ann. 3. 262. — [2] *D. R.-P.* 41065. — [3] *D. R.-P.* 24152.

und MÜLLER[1] sie so durchaus nicht zu erhalten, kamen aber zu ihr d
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Paranitrobenzaldehyd.)

Will man eine möglichst durchgreifende Wirkung des Chlors auf u
setzt flüchtige Körper erzielen, so wird man es auf die Substanzen im
zustande wirken lassen, indem man es an die Oberfläche des in einem
Rückflufskühler versehenen Kolben siedenden Körpers leitet. Oder
leitet die Dämpfe der zu chlorierenden Verbindung, mit Chlorgas gem
durch ein glühendes Rohr,[2] in dessen Inneres man vorher in dem
Gase ausgeglühte Tierkohle giebt. Nach dieser Methode erhält man
mit Leichtigkeit aus Kohlenoxydgas und Chlor das Phosgengas $COCl_2$,

$$CO + Cl_2 = COCl_2,$$

welches man am besten durch Toluol, in dem es aufserordentlich löslich
absorbiert.

Kann sich beim Chlorieren einer Flüssigkeit das in Berührung mit
selbstentzündliche Monochloracetylen entwickeln, wodurch Explosion und
trümmerung der Apparate einzutreten pflegt, so mufs während der Reak
ein starker indifferenter Gasstrom durch die Gefäfse geleitet werden.

Wir wollen hier nun ein Beispiel anfügen, wie Chloratome auch in
plizierteren Ringsystemen durch benachbarte Gruppen beweglicher we
Während sie, wenn sie sich in geraden Kohlenstoffketten befinden,
austauschbar sind, ist dies bei ringförmigen Atomkomplexen doch nur in
geringem Mafse der Fall. Gegenüber der grofsen Brauchbarkeit des C
äthyls zum Einführen von Äthylgruppen in Verbindungen aller Art steht
fast völlige Unbrauchbarkeit des Chlorphenyls (Chlorbenzols) für diesen Zw
Aber im Dinitrochlorbenzol, im Trinitrochlorbenzol ist das Chloratom
fast oder ganz so beweglich wie im Chloräthyl, worüber wir ausführl
Seite 247 hörten. Dafs dieses nun nicht nur von einringigen, sondern
von mehrringigen Körpern gilt, dafür sei folgendes Verhalten eines Kö
der Anthracenreihe an dieser Stelle mitgeteilt. In dieser Reihe ist es sp
von der Dichloranthrachrysondisulfosäure[3] hinsichtlich des Austausches
Halogenatome gegen Reste aromatischer Amidoverbindungen festgestellt
den. Die Reaktion erfolgt ganz glatt in wässeriger Lösung bei Wasse
temperatur und hat offenbar in der Anhäufung von negativen Radikale
Molekül ihren Grund.

Anthrachryson ist $C_{14}H_8O_6$ oder

CO OH
HO OH
OH CO ,

und die Dichloranthrachrysondisulfosäure $C_{14}H_4O_6 . Cl_2 . (SO_3H)_2$ mit den
beweglichen Chloratomen wird erhalten durch Einwirkung von Chl

---

[1] *B.* 18. 997. — [2] *B. Par.* 27. 113. — [3] *D. R.-P.* 99078.

rachrysondisulfosäure in heifser wässeriger Lösung. (Brom läfst dagegen gleichen Bedingungen das Dibromanthrachryson (siehe Seite 302) ent-n, also bei dessen Einwirkung werden beide Sulfogruppen abgespalten, and sich beim Chlor diese Nebenwirkung nicht zeigt. So haben wir hier ich ein Beispiel für die verschiedene Wirkung von Chlor und Brom.)

Die Beweglichkeit der Chloratome bietet hier die Möglichkeit, aufser iren aromatischen Basen auch aromatische Amidokarbonsäuren, Amido-säuren, Amidophenole, Amidophenolester, ferner Diamine und deren Deri-mit der Dichloranthrachrysondisulfosäure in Wechselwirkung zu bringen. Erhitzt man z. B. 1 Mol. der genannten Säure in der zehnfachen Ge-tsmenge Wasser unter Zusatz von Soda mit 2 Mol. Anilin auf dem serbade, so verläuft die alsbald beginnende Reaktion zwar langsam, aber gleichmäfsig, wobei die rote Farbe der Lösung in eine blaue übergeht, beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Natriumsalz der Dianilido-rachrysondisulfosäure $C_{14}H_4O_6.(SO_3H)_2.(HN.C_6H_5)_2$ in feinen Krystall-ln ab.

b) Chlor in statu nascendi.

Chlor in statu nascendi auf Verbindungen wirken zu lassen, ist schon e im Gebrauch. So giebt Kolbe[1] im Jahre 1843 an, dafs man das phosgen $CSCl_2$ am vorteilhaftesten erhält, wenn man Schwefelkohlenstoff Braunstein und Salzsäure in einem verschlossenen Gefäfse längere Zeit r Umschütteln stehen läfst, eine Methode, die übrigens heute niemand die Darstellung dieses Körpers mit seinen unerfreulichen Eigenschaften r anwenden wird.[2]

Claus[3] hat 10 g Dichlor-α-naphtochinon mit 10 g Braunstein (etwa /₈ MnO_2 enthaltend) und 40 ccm reiner Salzsäure (spez. Gew. 1,2) in chlossenen Röhren zehn Stunden auf 230° erhitzt und Dichlor-α-naphto-rochinon $C_{10}H_4Cl_4O_2$ erhalten. Hübner und Weiss[4] erhielten beim Er-en von 7 g Benzoesäure mit 4 g Braunstein und 40 g rauchender Salz-e im Einschlufsrohr auf 150° Metachlorbenzoesäure, die erst nach drei-igem Umkrystallisieren rein war.

Jetzt arbeitet man, wenn Chlor in statu nascendi angewendet werden soll, öhnlich so, dafs man die zu chlorierende Substanz in Salzsäure löst oder chwemmt und Kaliumbichromat, Kaliumchlorat resp. Chlorkalk zugiebt. aueres über das Arbeiten mit Chlorkalk finden wir bei diesem.

Hofmann[5] führte auf diesem Wege Phenol in Chloranil über. Er empfiehlt, he Reaktionen in Schalen vorzunehmen, weil die Heftigkeit der Einwirkung bis zu Explosionen steigern kann.

Der Erfolg des Arbeitens kann ein fast quantitativer sein, wie sich aus ndem Patent[6] ergiebt. Man giebt ihm zufolge zu einer Mischung von kg p-Oxybenzoesäure 600 kg Essigsäure und 380 kg konzentrierter Salz-e nach und nach 122,5 kg Kaliumchlorat, und trägt durch geeignete lung Sorge, dafs die Temperatur nicht über 90° steigt. Die erhaltene ng wird mit der ungefähr dreifachen Menge Wasser verdünnt, und er-

---

[1] *Ann.* 45. 44. — [2] *Ann.* 167. 195. — [3] *B.* 19. 1142. — [4] *B.* 6. 175.
[5] *Ann.* 52. 56. — [6] *D. R.-P.* 69116.

starrt dabei zu einem Krystallbrei von Monochlor-p-oxybenzoesäure in theoretischer Ausbeute. Eine Verdoppelung der das Chlor liefernden führt zu Dichlor-p-oxybenzoesäure.

KOLLREPP[1] chlorierte Paranitrophenol mit Chlor in statu nascendi; anfangs so, daſs er in saurer Lösung mit titrierter Chlorkalklösung arbeitete. Doch bediente er sich hernach, wegen der groſsen Flüssigkeitsmengen, die dieses erforderte, der Salzsäure und des Kaliumchlorats. Er löste in einem dickwandigen Kolben 25 g Nitrophenol in einem Liter konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen, und lieſs dann in den luftleer gepumpten Kolben eine Lösung von 7,344 g $KClO_3$ in 150 ccm Wasser flieſsen. Die ursprüngliche klare Lösung erstarrte zufolge der Gleichung

$$3\,C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}\right. + KClO_3 + 3\,HCl = 3\,C_6H_3\!\left\langle\begin{matrix}Cl\\NO_2\\OH\end{matrix}\right. + KCl + 3\,H_2O$$

beim Schütteln sehr bald zu einem Krystallbrei von Chlornitrophenol.

FISCHER[2] verfuhr beim Naphtalin folgendermaſsen: Er mischte es, ähnlich wie DEPOUILLY,[3] mit der für bestimmte Grade seiner Chlorierung berechneten Menge Kaliumchlorat innig in einer Reibschale (Vorsicht!). Das Gemenge benetzte er mit so viel Wasser, daſs sich kleine Kugeln daraus bilden lieſsen, die er einzeln in konzentrierte Salzsäure brachte, wobei nur sehr wenig Chlorgas entwich. Wandte er das Anderthalbfache der für vier Atome Chlor im Naphtalinmolekül berechneten Menge Kaliumchlorat an, so erhielt er hauptsächlich Naphtalintetrachlorid.

Mit verdünntem Königswasser kann man wohl auch Chlor in organische Körper einführen, zugleich pflegt aber Stickstoff mit einzutreten, so daſs Derivate von sehr komplizierter Zusammensetzung entstehen.

c) Chlor in Lösungsmitteln.

Zur Milderung der Einwirkung des Chlors verdünnt oder löst man es, oder läſst es auf in Lösungsmitteln gelöste (oder aufgeschwemmte) Substanzen wirken.

Man verdünnt Chlorgas, indem man durch dessen Entwickelungsgefäſs zugleich einen Luft- oder Kohlensäurestrom treibt, bezw. einen solchen durch den passend hergerichteten Apparat ansaugt.

So ergiebt nach LANGE[4] die Einwirkung von Chlor auf die wässerige Lösung von m-Nitranilin oder die Einwirkung von Chlorwasser auf die mit Salzsäure versetzte Lösung nur Harze. Dagegen erhielt er aus 1 Teil m-Nitranilin gelöst in 25 Teilen Salzsäure, welche Lösung sodann mit 20 Teilen Wasser versetzt und abgekühlt wurde, als er in diese Lösung vermittelst eines Gabelrohres Chlor und Luft gemengt einleitete, einen Körper, der Trichlor-m-nitranilin ist.

[1] *Ann.* 234. 2. — [2] *B.* 11. 735. — [3] *B. Par.* 1865. 4. 10.
[4] *Ann.* 215. 109.

a löst Chlor in Chloroform, Schwefelsäure, Tetrachlorkohlenstoff
ısser. Chloroform löst bei 0° 28%, bei 10° 25% desselben, wohl
eichlich löst es der Tetrachlorkohlenstoff.
:h Gay Lussac[1] liegt das Maximum der Absorption des Wassers
r bei 8°, bei welcher Temperatur es drei Volumina von ihm ab-
Läfst man bei 0° einen Chlorstrom durch Wasser gehen, so erhält
ystalle von der Formel Cl + $5 H_2O$, die für Arbeiten bei niederer
tur sehr geeignet sein werden. Sie werden besonders in den Fällen
bar sein, in welchen es wünschenswert erscheint, dafs während der
ı fortwährend Chlor im Überschufs vorhanden ist.
chlorierende Substanzen löst man etwa in:

Äther, Alkohol.
Chloroform.
Eisessig.
Nitrobenzol.
Schwefelsäure (rauchender Schwefelsäure).
Tetrachlorkohlenstoff.
Wasser.

derartigen Lösungen verfährt man wie mit Flüssigkeiten. Auch
l Temperatur, Lösungsmittel und Verdünnung (siehe beim Eisessig
folgenden Seite) von bedeutendem Einflufs.

: grofse Wert, welchen die bisher wenig beliebte Verwendung von
l bei Chlorierungen haben kann, ergiebt sich aus folgendem. Das
orpyrrol

ClC——CCl
  ⁞   \
  ⁞   NH
  ⁞   /
ClC——CCl

uerst im Jahre 1883 von Ciamician und Silber durch Reduktion
chlorpyrrokoll[2] mit Eisessig und Zinkstaub, später durch Erhitzen
ılormaleinimid mit Phosphorpentachlorid,[3] und weiter durch Behandeln
rol mit Natriumhypochlorit,[4] wobei sich gleichzeitig Dichlormaleinimid
hloressigsäure bilden, erhalten. Aber man kommt zu dem Tetra-
trotz dieser scheinbaren Schwierigkeit seiner Darstellung ganz einfach,
[5] gefunden wurde, wenn Pyrrol mit Chlor im freien oder nascierenden
in alkoholischer Lösung behandelt wird, wobei nur etwas weniger
theoretische Menge Chlor verwendet werden mufs. Man leitet
Darstellung von Tetrachlorpyrrol in eine gut gekühlte alkoholische
von 1 Teil Pyrrol in 30 Teilen Alkohol etwas weniger als die theo-
Menge Chlor, verdünnt die Flüssigkeit mit der zehnfachen Menge
giebt so viel Natronlauge zu, dafs das abgeschiedene Tetrachlorpyrrol
elöst wird, und fällt nun die filtrierte klare Lösung mit schwefliger
us. Ganz ebenso verhalten sich unter diesen Bedingungen z. B. die

---

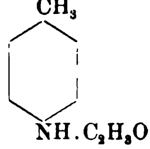
[1] Würtz. *Dict. de chim.* 1. 858. — [2] *B.* 16. 2391. — [3] *B.* 16. 2398.
. 18. 1763. — [5] *D. R.-P.* 38423.

Pyrrolkarbonsäuren, auch bei ihrer Gewinnung auf diesem Wege ent keine Zwischenprodukte.

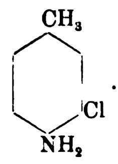
Noch verwendbarer als der Äthylalkohol wird der Methylalkoho da er vom Chlor (siehe Seite 146) weit weniger angegriffen wird.

Mit in Chloroform gelöstem Chlor führte GRIMAUX[1] Benzol i schlufsrohr in Benzolhexachlorid $C_6H_6Cl_6$, Naphtalin in sein Tetra $C_{10}H_8Cl_4$ über.

Bei gelösten Körpern ist, wie erwähnt, die Temperatur, bei w chloriert wird, und das angewandte Verdünnungsmittel, hinsichtli Stellungsisomerie und alles anderen, oft von grofser Wichtigkeit. S sich Acetparatoluid



nur mit äufserst schlechter Ausbeute chlorieren, solange man die Einf des Halogens bei 0° in eisessigsaurer Lösung — andere Lösungsmit wiesen sich als noch ungünstiger — vornahm. Durch Abspaltung der . gruppe kam man dann zum Metachlorparatoluidin[2]



Dagegen gewann ERDMANN[3] diesen Körper mit Leichtigkeit, als er p-Acettoluid in 100 ccm Eisessig heifs löste und nun Chlor, das seh absorbiert wird, durchleitete, wobei das Material ohne äufsere Erwä sich im Sieden erhielt. Aus 1 kg technischem Paratoluidin wurden so innerhalb 7 Graden siedendes m-Chlor-p-toluidin gewonnen. Zu ERDMANNschen Verfahren bemerkt jedoch LELLMANN,[4] dafs es infolg hohen Temperatur, bei der es sich vollzieht, kein genügend reines P gäbe, und dafs man die Ausbeute auf 40—42%, statt der nach E. erh 38% bringen könne, wenn man 50 g p-Acettoluid in 400 g Eisess und das Chlor, mit 2 Volumen Kohlensäure verdünnt, in die abge Flüssigkeit leitet.

Zufolge eines Patentes[5] soll man 10 kg Dioxy-β-methylcumari anhydrid[6] in 60 kg Eisessig suspendieren, und in die Mischung Chlor einleiten. Während des Einleitens erstarrt die Masse bereits zu dicken Brei. Zum Schlufs erwärmt man auf 60—70°, giefst in Wass filtriert das Dichlorprodukt ab.

---

[1] *B.* 5. 222. — [2] *Ann.* 168. 196. — [3] *B.* 24. 2767. — [4] *B.* 24. 4111. — [5] *D. R.-P.* 52927. — [6] *B.* 16. 2127.

;EELIG[1] sättigte 450 ccm konzentrierte Schwefelsäure unter Kühlung
'hlor, und gab die annähernd berechnete Menge von 4 g Toluol zu.
ı löste sich anfangs, doch trübte sich die Flüssigkeit bald, und durch
efsen auf Eis schied sich ein gechlortes Toluol aus, dessen Seitenkette
ıt chlorfrei war.

HAFNER[2] hat basische Körper, wie Anilin, Toluidin u. s. w. bei Gegen-
von viel Schwefelsäure, also als schwefelsaure Salze in überschüssiger
:felsäure chloriert, indem er hier auf ähnliche Gesetzmäfsigkeiten, wie sie
unter dieser Bedingung beim Nitrieren ergeben, zu stofsen hoffte. Doch
ɪen sich die Versuche in der Beziehung als erfolglos. An und für sich
man aber so ganz gut chlorieren, denn CLAUS und PHILIPSON[3] kamen
zum Dichlornaphtylamin, als sie β-Naphtylaminsulfat in dem 50fachen
:ht 80 prozentiger Schwefelsäure suspendierten, und in das mit Eis gekühlte
sch die auf 2 Mol. Chlor berechnete Menge dieses Gases einleiteten.
Eingiefsen des Reaktionsgemisches in Eiswasser fiel das Chlorierungs-
ıkt aus, welches durch Waschen mit Ammoniakwasser entsäuert und dann
Alkohol umkrystallisiert oder mit Wasserdämpfen übergetrieben wurde.
Ganz besondere Erfolge erzielt man durch Anwendung von rauchender
refelsäure, die allerdings schon nicht mehr allein als Lösungsmittel
hoher Temperatur, sondern zugleich als Additionsmittel für den in
nascendi entstehenden Chlorwasserstoff wirkt, worauf wir schon S. 331
iesen.

Wenn man z. B. Phtalsäureanhydrid in konzentrierter Schwefelsäure löst
Chlor durchleitet, allein oder in Gegenwart von Jod als Chlorüberträger,
ritt selbst bei hoher Temperatur keine Bildung von halogensubstituierten
ɪlsäuren ein. JUVALTA[4] fand aber dann, dafs diese Reaktion sich voll-
t, wenn man an Stelle der gewöhnlichen rauchende Schwefelsäure in An-
dung bringt. Der vollständige Ersatz des Wasserstoffs in einer bestimmten
ıge Phtalsäure hängt sogar wesentlich von dem Anhydridgehalt der an-
endeten Schwefelsäure ab. Aufserdem spielen die Temperatur und die
nge des zur Reaktion gebrachten Halogens eine Rolle. Durch Variation
ser Verhältnisse nach den angedeuteten Gesichtspunkten, also Verminderung
ı Anhydridgehaltes, der Halogenmenge oder Herabsetzung der Temperatur
ält man unvollständig substituierte Produkte bezw. Gemenge von mono-
ı tetrasubstituierten Phtalsäuren, und so lassen sich auf diesem Wege sogar
htalsäuren gewinnen, die verschiedene Halogene in einem Molekül enthalten.
iehe im Kapitel der gemischt halogenisierten Körper).

Zur Herstellung des Tetrachlorphtalsäureanhydrids mischt man nach ihm
ı einem gufseisernen Kessel 10 kg Phtalsäureanhydrid, 30 kg rauchende
Schwefelsäure von 50—60% Anhydridgehalt und 0,5 kg Jod.

Mit der Einleitung des Chlorgases beginnt man bei einer Temperatur
von 50—60°. Das Chlor wird gut absorbiert, und nach und nach verdickt
sich die Masse durch ausgeschiedene Chlorphtalsäure. In dem Mafse, als
die Ausscheidung den Chlorstrom behindert, steigert man die Temperatur
allmählich bis 200°. Ist dann bei dieser Temperatur das zugesetzte Jod als
Chlorjod völlig entwichen; so ist die Operation als beendigt anzusehen.

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 39. 180. — [2] *B.* 22. 2525. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 43. 59.
[4] *D. R.-P.* 50177.

Die Reaktion vollzieht sich im wesentlichen nach folgender Gleich[illegible]

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>O + 8Cl + 4SO_3 = C_6Cl_4<^{CO}_{CO}>O + 4SO_3HCl.$$

Die gebildete Chlorsulfonsäure destilliert zum grofsen Teile ab.

Zur Aufarbeitung bringt man die Masse auf so viel Eis, dafs die T[illegible] peratur unter 50° fällt. Das ausgeschiedene Tetrachlorphtalsäureanhy[illegible] wird dann mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

Rupp[1] stellte im Anschlufs an das Verfahren Tetrachlorterephtal[illegible] dar. Dazu löste er 5 g Terephtalsäure in rauchender Schwefelsäure mit [illegible] 56°/₀ Anhydridgehalt, setzte 0,5 g Jod zu, erwärmte im Ölbade auf 50°, [illegible] leitete einen ziemlich schnellen Chlorstrom durch, der unter reichlicher N[illegible] bildung absorbiert wurde.

Der Prozefs vollzieht sich also auch hier nach der Gleichung:

$$C_6H_4.(COOH)_2 + 4SO_3 + 8Cl = C_6Cl_4(COOH)_2 + 4SO_3HCl.$$

Im Verlaufe von 4 Stunden wird die Temperatur auf 120° gesteigert, w[illegible] die Masse sich krystallinisch verdickt und Chlorjod an die obere Gefäfswand sublimiert. Der Prozefs ist hiermit im wesentlichen vollendet, und wird [illegible] einer weiteren Stunde, während der die Temperatur schliefslich auf 180° e[illegible] worden ist, unterbrochen. Das erkaltete Gemisch giefst man in Wasser, trennt die Tetrachlorphtalsäure vom gleichzeitig entstehenden Hexachlorbe[illegible] durch Sodalösung. Sie enthält ziemlich viel niedriger chlorierte Säuren, denen sie auf dem Wege der Esterifikation getrennt wird.

Wegen der geringen Löslichkeit des Chlors in Wasser wird das C[illegible] wasser selten als Chlorierungsmittel verwendet. Vielleicht mit Unrecht. W[illegible] giebt an, dafs es, wie anzunehmen, viel weniger energisch als das gasför[illegible] Element wirkt. Körner vermochte z. B. Nitroanilin (1,4) mit gasförm[illegible] Chlor wegen zu starker Verharzung nicht zu chlorieren. Dagegen erhielt j[illegible] ganz glatt und ohne Schmierenbildung den zweifach gechlorten Körper er das Nitroanilin in einem grofsen Überschufs von Salzsäure löste, stark kühlte und ziemlich rasch so lange Chlorwasser zusetzte, bis die Flüssi[illegible] deutlich nach Chlor roch und einen zitronengelben Niederschlag abse[illegible] Jede Erwärmung war vermieden worden, da diese auch hier zur Verhar[illegible] führt.

Nach Stenhouse und Groves[3] läfst sich Tetrachlorbetorcinol C_8H_6[illegible] nur erhalten, wenn ein andauernder Überschufs von Chlor gegenwärti[illegible] und das erreichten sie so, dafs sie einen Chlorstrom durch Wasser, dem vierte Teil Eis zugesetzt war, leiteten und eine erkaltete Lösung von Betor[illegible] zur Chlorhydratmischung gaben, von der ein geringer berechneter Übers[illegible] vorhanden war. Nach 12—20 Stunden hatte sich farbloses Tetrachlorbetor[illegible] in krystallisiertem Zustande abgesetzt. Ähnlich verfuhr auch Ditte.[4]

Häufig wird man Chlorgas in wässerige Lösungen von Salzen leiten, auf diese Art mit Chlorwasser arbeiten.

---

[1] *B.* 29. 1629. — [2] *B.* 8. 143. — [3] *Ann.* 203. 291.
[4] *Cr.* 95. 1283.

AUERBACH[1] giebt an, dafs Chlor auf Phtalsäure selbst in Gegenwart von lorüberträgern, wie Jod oder Antimonpentachlorid, nicht wirkt, dafs man gegen zur Monochlorphtalsäure kommt, wenn man das Gas in eine kalte ösung von Phtalsäure in überschüssigem Alkali einleitet. (Der Überschufs Alkali läfst allerdings auch an eine Hypochloritwirkung denken.)

Ebenso kann man Chlornitromethan $CH_2(NO_2)Cl$ nur durch Einwirkung Chlor auf Nitromethannatrium oder -kalium[2] erhalten (siehe Seite 303).

Man kommt auf diesem Wege auch zu ganz besonderen Resultaten, denn n kann z. B. den am Stickstoff sitzenden Wasserstoff des Phtalimids, also Jmidwasserstoff, nach diesem Verfahren leicht durch Chlor (Brom) ersetzen, n man auf die wässerige Lösung der salzartigen Verbindungen des Phtalimids Metallen Chlor[3] wirken läfst.

$$C_6H_4{<}\substack{CO\\CO}{>}N.Na + 2Cl = C_6H_4{<}\substack{CO\\CO}{>}NCl + NaCl.$$

Man bringt dazu in ein mit Rührwerk versehenes Gefäfs ca. 400 Liter asser, leitet unter Abkühlung einen Chlorstrom ein, und läfst nun langsam e Lösung von 20 kg Phtalimid in 6,4 kg Natron und ca. 150 Liter sser einfliefsen, indem man auch hier dafür Sorge trägt, dafs immer Chlor Überschufs vorhanden ist. Ist alles Phtalimidnatrium zugegeben, so wird abgeschiedene weifse Produkt $C_6H_4{<}\substack{CO\\CO}{>}NCl$ abgesaugt, gewaschen, bei öhnlicher Temperatur getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert.

Statt auf lösliche Salze der Säuren ist es manchmal vorteilhafter das förmige Chlor auf deren Silbersalze, die man in Äther[4] oder Chloroform fschwemmt, wirken zu lassen; man kommt dann ebenfalls zu gechlorten uren. Läfst man aber das Chlor mit den trockenen Salzen in Reaktion ten, so entstehen, wie vorauszusehen, kompliziertere Produkte; so liefert nach UTWIG[5] Silberacetat hierbei Chloracetylchlorid, und nach NEF[6] geht Chlor-ilsäure in Form ihres Silbersalzes durch Chlor bei Ausschlufs von Wasser Tetrachlortetraketohexamethylen über.

d) Addition von Chlor an ungesättigte Verbindungen.

Hinsichtlich des Allgemeinverhaltens der Körper bei Halogenadditionen das beim Brom bereits mitgeteilte (Seite 297) auch hier in Betracht zu en.

Gasförmige ungesättigte Körper verbinden sich direkt mit Chlor. So rten zwei Gase, nämlich Chlor und Äthylen, im Jahre 1795 den vier ge-nsam arbeitenden Experimentatoren DEIMANN, TROOSTWYK, BONDT und UWERENBURGH das „Öl der holländischen Chemiker", das Äthylenchlorid.

Zum Zweck der Addition von Chlor an nicht gasförmige Verbindungen man diese in Wasser, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff s. w. und giebt im gleichen Mittel gelöstes Chlor zu.

Ob man genügend Chlor zur Lösung des ungesättigten Körpers gegeben t, kann man fast stets daran erkennen, dafs sie nicht oder kaum mehr im nde ist, verdünntes Bromwasser zu entfärben.

---

[1] *J. B.* 1880. 862. — [2] *B.* 8. 608. — [3] *D. R.-P.* 102068.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 32. 111. — [5] *B.* 15. 1340. — [6] *B.* 25. 842.

Weiter wollen wir hier die sehr genauen Angaben LIEBERMANNS FINKENBEINERS[1] anführen, die je nach der Art des Arbeitens zur gewöhnli Dichlorzimtsäure C_6H_5.CHCl—CHCl—COOH oder einem Isomeren selben führen.

Das gewöhnliche Zimtsäuredichlorid stellt man am besten nach schon von ERLENMEYER[2] angegebenen Verfahren durch Einleiten von (in unter Schwefelkohlenstoff befindliche Zimtsäure dar. 60 g fein gepul Zimtsäure wurden in 480 g frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff su diert und ohne besondere Kühlung und unter Mitwirkung direkten So lichts Chlor — aus einer Chlorbombe — ziemlich schnell eingeleitet. Se sich die Lösung von Chlor stark grüngelb gefärbt hat, wird sie b schnellerer Absorption des Chlors bei möglichstem Lichtzutritt anhal kräftig geschüttelt. Nach Entfärbung der Lösung, die meist etwa 2—3 Stu erfordert, wird von neuem Chlor eingeleitet und wie oben weiter verfa bis etwas mehr als die theoretische Menge Chlor zugegeben ist und eine k Menge Chlor auch beim Schütteln unabsorbiert bleibt. Meist tritt in letzten Stadien des Chloreinleitens ein Moment ein, wo alle Zimtsäu Lösung geht, während gleich darauf Zimtsäuredichlorid, welches in Schw kohlenstoff gleichfalls sehr schwer löslich ist, anfangs in geringer Menge, ziemlich vollständig sich ausscheidet. Je nach den Lichtverhältnissen erfo der Versuch mit obigen Mengen 2—3 Tage. Man läfst dann zum Sc mit einem geringen Chlorüberschufs noch 2—3 Stunden stehen. Diese suchsanordnung bewirkt, dafs stets Zimtsäure dem Chlor gegenüber im schufs bleibt. Fast alles Zimtsäuredichlorid ist dann ausgeschieden. Gesamtausbeute ist nahezu quantitativ. Aus obiger Menge Zimtsäure w 87 g Zimtsäuredichlorid erhalten (ber. 88,8 g). Das Zimtsäuredic ist sogleich so gut wie rein; man krystallisiert es ohne Verlust einma Alkohol unter Wasserzusatz um.

Ein ganz anderes Produkt erhält man, wenn man das Einleiten un Einwirkung des Chlors in nachstehender Weise abändert.

Auch hierbei kann man sowohl Schwefelkohlenstoff als Tetrachlork stoff als Lösungsmittel der Zimtsäure anwenden, doch ist in diesem Tetrachlorkohlenstoff dem Schwefelkohlenstoff vorzuziehen, weil letzterer den Bedingungen des Versuches leicht etwas Chlorschwefel bildet, der sic dem Endprodukt unliebsam beimischt. Der verwendete Tetrachlorkohle mufs vorher rektifiziert sein und darf beim Verdunsten über flüssigem P (siehe Seite 205) keinen Rückstand hinterlassen. Die Mengenverhä zwischen Zimtsäure und Tetrachlorkohlenstoff können wie oben gen werden, besser wendet man aber etwas mehr Tetrachlorkohlenstoff, z.] 60 g Zimtsäure 750 g Tetrachlorkohlenstoff, an. Das Einleiten des wurde nun hier so bewerkstelligt, dafs unter sorgfältiger Eiskühlung un lichstem Lichtabschlufs gleich die gesamte Chlormenge, etwas mehr als nämlich für 60 g Zimtsäure 31 g Chlor eingeleitet und das Ganze ol schütteln im Eisschrank in völliger Ruhe lange Zeit sich selbst übe wurde. Hierbei bleibt im Gegensatz zum vorangehenden Verfahren das bis zuletzt der Zimtsäure gegenüber im Überschufs. Nach 8—14 war alles in Lösung gegangen. Von da ab blieb die Lösung unve

---

[1] *B.* 28. 2235. — [2] *B.* 14. 1867.

Der kleine, dem obigen Verhältnis entsprechende Überschufs von Chlor noch vorhanden. Die Lösung wurde nun auf mehrere Vakuumexsiccatoren, he mit Paraffin und Natronkalk beschickt waren, verteilt, im Dunkeln in der Kälte zum Verdunsten gebracht, wobei das Chlor sehr schnell und Tetrachlorkohlenstoff bei öfterer Erneuerung des Paraffins in 3—4 Tagen chwunden war. Es hinterblieb eine dicke ölige Flüssigkeit, die sich schon h ihren Aggregatzustand von der gewöhnlichen Dichlorzimtsäure mit Schmelzpunkt 168° unterschied, und die aufserdem in ihren Lösungsver-nissen durchaus abwich. Völlig reinigen liefs sich diese Säure in Form s Cinchonidinsalzes. Die völlig reine daraus gewonnene isomere Dichlor-tsäure schmolz bei 86°, die Ausbeute an ihr kann bis 85% gesteigert den.

Die dem Brom überlegene chemische Energie des Chlors zeigt sich auch in, dafs es von Körpern, welche ersteres nicht aufzunehmen vermögen, noch liert wird.

So fand FITTIG,[1] der Entdecker des Xeronsäureanhydrids

$$\begin{matrix} C_2H_5-C-CO \\ \| \\ C_2H_5-C-CO \end{matrix} \!\!>\! O,$$

s es sich gegen Brom ganz passiv verhält. Nachdem aber viele Jahre später CHAEL[2] gefunden hatte, dafs das diesem Anhydrid nahestehende Dimethyl-leinsäureanhydrid, welches sich ebenfalls nicht mit Brom verbindet, Chlor nimmt, war ihm die Chloraddition des Xeronsäureanhydrids wahrscheinlich rorden, und der Versuch bestätigte seine Annahme.

Das Anhydrid[3] wurde für diesen Zweck in einer Stöpselflasche mit etwas rachlorkohlenstoff übergossen und etwas mehr als die berechnete Menge er etwa 10 prozentigen Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff zugegeben. Flasche wurde hierauf in Eiskühlung dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach Stunden war das Chlor ganz verschwunden. Nach dem Abdestillieren Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum hinterblieb eine kaum gelblich gefärbte ıssigkeit, deren Analyse ohne weitere Reinigung den richtigen Chlorgehalt das Dichlorxeronsäureanhydrid

$$\begin{matrix} C_2H_5-CCl-CO \\ | \\ C_2H_5-CCl-CO \end{matrix} \!\!>\! O$$

ergab.

Während Chlor auf die gesättigten Körper der aliphatischen Reihe nur stituierend wirken kann und leicht in diesem Sinne reagiert, verläuft seine wirkung auf die aromatischen Körper wegen ihrer doppelten Bindungen ır im Sinne einer Addition, und so erhält man beim Einleiten von Chlor Benzol hauptsächlich Benzolhexachlorid. Man erkennt das schon äufser-daran, dafs keine Salzsäure entweicht, deren Auftreten doch mit jeder orsubstitution verbunden sein mufs:

$$C_6H_6 + Cl_6 = C_6H_6Cl_6$$
$$C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl.$$

In Gegenwart von Chlorüberträgern (siehe bei diesen) wirkt es aber leicht ı auf aromatische Körper substituierend.

[1] *Ann.* 188. 59. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 46. 305. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 52. 340.

Außerdem finden zur Gewinnung von Chlorprodukten durch Addition noch Verwendung Chlorigsäureanhydrid, unterchlorige Säure, Salzsäure und Chlorjod, worüber wir das nähere bei diesen weiterhin finden, weil sie auch als substituierend wirkende chlorierende Mittel dienen.

Chlorieren in Gegenwart von Chlorüberträgern.

Als Chlorüberträger haben hauptsächlich folgende Verwendung gefunden: Antimonpentachlorid; Eisen, Eisenchlorid; Jod; Molybdänpentachlorid; Phosphorpentachlorid; Schwefel; Zinkchlorid; Zinn. Von ihnen sind Antimonpentachlorid und Eisenchlorid die brauchbarsten.

Zur Auffindung der Chlorüberträger, an die sich dann die der Bromüberträger reihte, kam man folgender Art. Zum Schluß des vorangehenden Abschnittes über die Addition von Chlor erfuhren wir, daß Benzol mehr zur Addition von Chlor als zur Substitution durch dasselbe neigt, wenn man es als Gas in das Benzol einleitet.

MÜLLER[1] beobachtete nun zuerst, als er jodierte Verbindungen der aromatischen Reihe herstellen wollte und diese zu dem Zweck mit Chlorjod behandelte, daß zwar sehr heftige Einwirkung statthatte, aber nur gechlorte Produkte entstanden. Dies veranlaßte ihn das Mittel auch beim Benzol zu versuchen, und wirklich veranlaßte die Zugabe von ein wenig Jod zu diesem, sobald er jetzt mit dem Einleiten von Chlor begann, eine regelmäßige Salzsäuregasentwickelung. Hervorgerufen wird die Wirkung durch das sich bildende Chlorjod, welches nach der Gleichung

$$C_6H_6 + ClJ = C_6H_5Cl + HJ$$

unter Bildung von Jodwasserstoff einwirkt. Dieser geht aber mit dem vorhandenen Chlor nach der Gleichung

$$HJ + Cl_2 = HCl + ClJ$$

immer wieder in Chlorjod über.

Noch früher schon hatte WÖHLER auf die chlorierende Eigenschaft des Antimonchlorids aufmerksam gemacht, und hatte HOFMANN[2] Tetrachlorkohlenstoff aus Chloroform im zerstreuten Tageslicht, auf das sonst Chlor unter dieser Bedingung nicht einwirkt, so erhalten, daß er dieses dem Chloroform zusetzte und hierauf Chlor durchleitete. Für die damals noch wenig gekannten aromatischen Verbindungen scheint es zu jener Zeit nicht verwendet worden zu sein.

Als sich dann bei Versuchen, Molybdänpentachlorid aus Benzol umzukrystallisieren, zeigte, daß es auf dieses in der Wärme unter Entwickelung von Strömen von Chlorwasserstoff einwirkt, vermutete LOTHAR MEYER[3] im Jahre 1876 in ihm einen Ersatz für das Jod als Chlorüberträger. Damit war man sich dann über deren Brauchbarkeit klar geworden, und begann nun ganz direkt nach ihnen zu suchen.

[1] *Z. Ch.* 1862. 100 und *Ch. N.* 5. 52. — [2] *Ann.* 115. 266. — [3] *B.* 8. 1400.

LOTHAR MEYER liefs durch ARONHEIM das Verhalten des Molybdän-
chlorids weiter verfolgen, und wie dieser fand, absorbieren 500 g Benzol,
etwa 1 % ihres Gewichtes Molybdänpentachlorid versetzt, einen kräftigen
orstrom beim Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflufskühler so be-
ig, dafs lange Zeit nur Spuren von Chlor dem in Strömen entweichenden
orwasserstoffgase beigemischt sind. Auch der gegen Halogene so wider-
dsfähige Schwefelkohlenstoff[1] wird in Gegenwart dieses Überträgers sehr
rk von Chlor angegriffen.

Die schwierige Herstellung des Molybdänpentachlorids[2] legte es nahe,
Metallchloriden zu suchen, welche ebenso wirksam wie $MoCl_5$, aber leicht
nglich sind.

Die Untersuchungen PAGES[3] ergaben dann, dafs abgesehen vom Mo-
dänpentachlorid und Antimonpentachlorid, noch Molybdäntrichlorid, Eisen-
rid, Aluminiumchlorid, Thalliumchlorür und Thalliumchlorid, also im all-
einen die Chlorverbindungen solcher Elemente, von denen Chlorür- und
oridstufen bekannt sind, als wirksame Überträger in Betracht kommen.
Statt der Chloride kann man manches mal auch die trockenen Metalle
die Flüssigkeit eintragen; der Chlorstrom führt sie dann im Verlauf der
aktion in die entsprechenden Metallchloride über.

Antimonpentachlorid.

Das Antimonpentachlorid ist nicht nur Chlorüberträger, sondern auch
solches Chlorierungsmittel, weshalb wir ihm Seite 349 wiederbegegnen
rden.

Eine ganz allgemeine Erscheinung ist, dafs nitrierte Körper direkt sich
lecht chlorieren lassen, indem die Nitrogruppe ja allgemein hindernd auf
n Eintritt weiterer Substitutienten wirkt.

BEILSTEIN und KURBATOW[4] arbeiteten daraufhin mit Antimonchlorid
gendermafsen: 20 g Nitrobenzol, welches von Chlorgas allein überhaupt nicht
gegriffen wird, werden mit 40 g $SbCl_3$ erwärmt und wird durch das Gemisch
rascher Chlorstrom geleitet. Sobald der Kolben 68 g an Gewicht zuge-
mmen hat, wäscht man seinen Inhalt nacheinander mit Salzsäure, Wasser,
tronlauge und wieder mit Wasser. Bei der Destillation wird das von
0—245° Übergehende für sich aufgefangen und stark abgekühlt, worauf
h Metachlornitrobenzol in Krystallen abscheidet.

Folgendes Verfahren wurde im grofsen[5] verwendet: Eine Mischung
n 5 Teilen Phtalsäureanhydrid mit 30 Teilen Antimonpentachlorid wird
ige Stunden auf ca. 200° erwärmt. Unter fortwährendem Erhitzen leitet
n durch die geschmolzene Masse 8—12 Stunden einen Chlorstrom, wo-
rch beinahe das ganze Quantum des in Arbeit genommenen Phtalsäure-
hydrids in die vierfach gechlorte Verbindung umgewandelt wird. Durch
stillation entfernt man zunächst das Antimonpentachlorid (oft gemischt mit
timontrichlorid), welches für eine neue Operation verwendet wird. Nachdem
Antimonverbindungen übergegangen sind, destilliert dann bei weiterem
hitzen das Anhydrid der entstandenen Tetrachlorphtalsäure. Wir haben

---

[1] *B.* 9. 1788. — [2] *Ann.* 169. 344. — [3] *Ann.* 225. 199. — [4] *Ann.* 182. 102.
[5] *D. R.-P.* 32564.

aber Seite 339 bereits ein neueres Patent kennen gelernt, welchem zu sich die Darstellung der Tetrachlorphtalsäure bequemer gestaltet.

Eisen, Eisenchlorid.

WILLGERODT und SALZMANN[1] chlorierten Parabromtoluol in Gegen metallischen Eisens. Bald nach Beginn des Chloreinleitens tritt erheb Temperaturerhöhung ein, unter deren Einfluſs das p-Bromtoluol schm schlieſslich wird es notwendig etwas zu kühlen. Ergiebt die Wägung genügende Chlorzunahme, so sistiert man den Prozeſs. Das durch ge Eisenverbindungen braun gefärbte Chlorierungsprodukt schüttelt man zu Reinigung mit verdünnter Natronlauge und wäscht es hernach mit Wa Bei der fraktionierten Destillation der entwässerten farblosen Flüssigkeit der gröſste Teil derselben zwischen 210—220° über, und ist ein Gemisch beiden nach der Theorie vorauszusehenden Monochlorparabromtoluole.

Mit der Anwendung des an sich ausgezeichnet wirksamen Eisenchl als Chlorüberträger ist der Nachteil verbunden, daſs es schieſslich infolge Nebenzersetzungen oft erhebliche Rückstände und dadurch schlechtere beuten veranlaſst. Doch läſst sich dieser Übelstand durch Anwendung trock Materialien fast ganz vermeiden. SEELIGS[2] Versuche haben in dieser Bezieh folgendes ergeben. Je sorgfältiger man die Feuchtigkeit ausschlieſst, mit so geringeren Mengen des Chlorüberträgers kann man auskommen. Im gemeinen wird schon der Zusatz von 1% sublimiertem Eisenchlorid genü Je weniger Eisenchlorid vorhanden ist, um so weniger Anstand braucht an dem direkten Abdestillieren des Chlorierungsproduktes von dem Ch überträger zu nehmen, wenn auch nie ganz zu vermeiden ist, daſs das Met chlorid hierbei zur Bildung von Kondensationsprodukten Veranlassung gi

Sollte diese Kondensationswirkung sich als zu störend für die Ausb erweisen, so wird man das Eisenchlorid aus dem fertig chlorierten Prod durch Wasserzusatz entfernen u. s. w., bevor man zur Destillation des Ch körpers schreitet, wie es folgender Fall zeigt.

In 75 g Nitrobenzol, dessen Unangreifbarkeit durch Chlor allein wir reits kennen, wurden von PAGE[3] 9,56 g wasserfreies Eisenchlorid ei tragen, was nach neueren Erfahrungen also überreichlich ist, und bei 1 ein langsamer Chlorstrom durchgeleitet; die erreichte Gewichtszunahme betr 82,57 g. Es hatte sich hauptsächlich Tetrachlornitrobenzol gebildet. Wu das Einleiten bei noch höherer Temperatur fortgesetzt, so ging es in Perchl benzol C_6Cl_6 über. Nach dem Auswaschen mit Wasser ward dieses du Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff rein erhalten.

Die Prozentverhältnisse, die sich in der Technik als vorteilhaft erwies haben, ersehen wir aus folgendem.

Zur Herstellung der p-Chlor-m-Oxybenzoesäure verfährt man nach M so, daſs man 138 kg m-Oxybenzoesäure in der drei- bis vierfachen Me Schwefelkohlenstoff suspendiert und dann unter Rühren 75 kg Chlor einl

[1] *J. pr. Ch.* 2. 39. 465. — [2] *Ann.* 237. 132 u. 179. — [3] *Ann.* 225. 199.
[4] *D. R.-P.* 74493.

näfsig setzt man der Masse 0,5 kg Eisenchlorür zu, welches die Chlc- ; wesentlich beschleunigt. Durch Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs ie Chloroxybenzoesäure direkt rein erhalten. Sie läfst sich aus 2 Teilen ı Wasser umkrystallisieren, aus dem sie in weifsen Nadeln anschiefst.
) kg Orthonitrotoluol,[1] $C_6H_4<^{CH_3}_{NO_2}$, in welchem 1,5 kg sublimiertes Eisen- gelöst sind, werden im Wasserbade vorgewärmt. Man leitet jetzt rasch rockenen Chlorstrom hindurch, bis die Gewichtszunahme 8,4 kg beträgt, t gelöstes Chlor und Salzsäure durch Einblasen eines Luftstromes, Natronlauge hinzu und bläst das Chlornitrotoluol $C_6H_3\begin{matrix}/CH_3\\-NO_2\\ \backslash Cl\end{matrix}$ mit rdampf ab.

Jod.

in so ausgezeichnetes Mittel das Jod für Chlorübertragungen einer- st, so hat es andererseits den Nachteil, dafs sich in seiner Gegenwart gleichzeitig ein wenig jodierte Verbindungen bilden.
[ADE[2] verfuhr so, dafs er 30 Teile Dibenzyl mit 0,2 Teil Jod zusammen- lz und auf den festen Krystallkuchen Chlorgas einwirken liefs. Dieser st dadurch sehr bald, und die so erhaltene Flüssigkeit wurde nunmehr niert destilliert. Anfangs ging ein jodhaltiges Produkt über, hernach rte das Destillat zu Krystallen, die sich als Dichlorbenzyl erwiesen.

Schwefel.

)afs Schwefel den Eintritt von Chlor in zu substituierende Körper zu itern vermag, zeigen die Beobachtungen von ANGER und BEHAL.[3]
Leitet man Chlor nach ihnen in eine siedende Mischung von Schwefel Eisessig, so bildet sich hauptsächlich Monochloressigsäure, vermischt mit Acetylchlorid. Da von diesen Experimentatoren aus 800 g Eisessig ihrem Verfahren in einem Tage 1 kg Monochloressigsäure gewonnen , ist dies vielleicht die empfehlenswerteste Methode zu ihrer Dar- g im Laboratorium. Von der technischen Darstellung der Chloressig- hörten wir S. 328. Siehe auch später die Methode des Chlorierens Schwefeltetrachlorid.

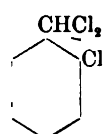
Phosphorpentachlorid.

'hosphorpentachlorid, jenes so ausgezeichnete Chlorierungsmittel, das wir sen Zweck sehr bald ausführlich kennen lernen, ist auch, wie ERD- ' gefunden hat, ein vortrefflicher Chlorüberträger, was er speziell für die rungsprodukte des Toluols feststellte. Bei der Überführung von Toluol CH_3 in Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ sind nach ihm 3 Punkte zu be- , falls nicht die Hauptmenge des eingeleiteten Chlors unverändert den at durchströmen soll. Einmal mufs das Gas absolut trocken und in

D. R.-P. 82140. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 19. 462. — [3] *B. Par.* 3. 2. 144.
Ann. 272. 149.

sehr feiner Verteilung der Flüssigkeit dargeboten werden, dann ist die aktion bei hellem Tageslicht auszuführen und endlich mufs ein Chlor- träger zugesetzt werden. Zwar ist die herrschende Meinung, dafs alle Halo- überträger beim Toluol den Eintritt des Halogens in den Benzolkern bewirk doch gilt das sicher nicht für Phosphorpentachlorid als Chlorüberträger das Toluol, indem es hier den Chloreintritt in die Seitenkette wesentlich leichtert. Bei einem Zusatz von auch nur 2—3 $^0/_0$ von ihm verläuft Chlorierung drei- bis viermal so rasch als ohne ihn.

Zur Darstellung des Orthochlorbenzalchlorids



wurde ein mit 750 g völlig trockenem Orthochlortoluol, das nach SANDMEYER aus o-Toluidin dargestellt war, und 23 g Phosphorpentachlorid beschickt Kolben von $1^1/_2$—2 Liter Inhalt in einem hellen Raume ein wenig in Ölbad tauchen gelassen, und so auf 150—180° erhitzt. Alsdann ward recht kräftiger trockener Chlorstrom mit Hilfe eines Glasrohrs durchgeleit dessen unteres Ende eine mit vielen kleinen Löchern versehene Kugel bild Ein nicht zu kleiner Rückflufskühler kondensiert die fortgerissenen Dämpf während die entstandene Salzsäure und etwa der Reaktion entgangenes Chlor gas in vorgelegten Apparaten mit Wasser und Natronlauge unschädlich ge macht werden. Wenn das Gewicht des Kolbens um 380—400 g zugenommen hat, unterbricht man die Chlorierung und fraktioniert eine Probe des schwach gefärbten Reaktionsproduktes, welches zwischen 226 und 23 übergeht.

Dagegen vermehrten 126 g p-Chlortoluol ohne jeden Zusatz siedend chlori in 80 Minuten ihr Gewicht nur um 12 g. Als der gleichen Menge aber 3 Phosphenpentachlorid zugesetzt waren, nahm sie in gleicher Zeit um 54 g Gewicht zu, und lieferte bei der Fraktionierung 154 g p-Chlorbenzalchlo Auch 2.4 Dichlortoluol absorbierte nach dem Zusatz von Phosphenpent chlorid in der gleichen Zeit dreimal so viel Chlor als vorher ohne ihn.

Zinkchlorid. Zinn.

MÜLLER[1] empfiehlt 50—60 Teile Chlorzink zu nehmen, sie mit 10 Teilen Benzaldehyd gleichmäfsig zu mischen, und in die Mischung Chlor leiten, bis das Gewicht um 32 Teile zugenommen hat. Falls nicht selbst während der Reaktion völlige Verflüssigung eintritt, erwärmt gelinde auf dem Wasserbade. Nach beendeter Gewichtszunahme wird Wasser gegossen, und der m-Chlorbenzaldehyd durch Fraktionierung gereinig In Rücksicht auf die so stark kondensierende Wirkung des Chlorzinks gerade bei Aldehyden das Chlorzink wenig angebracht sein.

PETRICOU[2] erwärmte 400 ccm Benzol nach Zugabe von 90 g gra liertem Zinn am Rückflufskühler unter Durchleiten eines Chlorstromes. Na

[1] *D. R.-P.* 33064. — [2] *B. Par.* 3. 3. 189.

Stunden hatte sich Dichlorbenzol, nach 86 Stunden Tetrachlorbenzol gebildet. Die Bequemlichkeit, mit der sich das Chlormetall aus dem Reaktionsgemisch mit Wasser auswaschen läfst, wird wohl durch die Länge des Prozesses mehr als illusorisch.

Weitere Chlorierungsmittel.

Aufser dem Chlor selbst dienen also noch zu Chlorierungen:

Acetylchlorid, Antimonpentachlorid.
Chlorigsäureanhydrid, Chlorkalk und unterchlorige Säure, Chromoxychlorid, Cyanurchlorid.
Kupferchlorür, (Kupferpulver).
Phosgen, Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphortrichlorid.
Salzsäure, Schwefelchlorür, Schwefeltetrachlorid, Sulfurylchlorid, Sulfuryloxychlorid.
Thionylchlorid.

Schliefslich läfst sich auch Chlor in manchen Fällen gegen Brom und Jod anderer Verbindungen austauschen.

Acetylchlorid.

Die Verwendung des Acetylchlorids für Acetylierungszwecke läfst es nicht unangebracht erscheinen darauf hinzuweisen, dafs es auch chlorierend wirken kann. Wenigstens erhielt BECKER[1] bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Azobenzol hauptsächlich p-Dichlorazobenzol und p-Chloracetanilid, als er die Körper bei 160° im Einschlufsrohr 4 Stunden aufeinander wirken liefs.

BREDT[2] fand, dafs, wenn man Lävulinsäure mit einem Überschufs von Acetylchlorid (2 Mol.) versetzt, eine so heftige Reaktion eintritt, dafs man sie durch Kühlung mäfsigen mufs. Nachdem bei der Destillation im Vakuum das überschüssige Acetylchlorid und die Essigsäure verdampft waren, ging der Rest unter 15 mm Druck bei 80° über, und erwies sich als Lävulinsäurechlorid.

Antimonpentachlorid.

Nachdem wir das Antimonpentachlorid im vorangehenden Abschnitt als Chlorüberträger kennen gelernt haben, kommen wir nunmehr zu ihm als Chlorierungsmittel.

Noch wirksamer als für sich allein scheint es hierbei nach einem Jodzusatz zu wirken.

MEYER und MÜLLER[3] gaben zu 50 g Äthylidenchlorid vorsichtig unter Umschütteln 150 g Antimonpentachlorid. Schon bei gelindem Erwärmen am Rückflufskühler entweichen Ströme von Salzsäure, deren Entwickelung nach einigen Stunden aufhört. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen und mit

[1] *B.* 20. 2007. — [2] *Ann.* 256. 334. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 46. 170.

Wasserdampf destilliert. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird frak-
niert und Trichloräthan erhalten

$$CH_3-CHCl_2 + SbCl_5 = CH_2Cl-CHCl_2 + HCl + SbCl_3.$$

Beilstein[1] erhitzte 1 Teil p-Chlorbenzoesäure mit 7,5 Teilen
ihm einige Stunden auf 200°. Den Röhreninhalt befreite er durch kon-
trierte Salzsäure vom Antimon, löste die Säure in Ammoniak, verdun
zur Trockene und kam so schliefslich durch erneuten Säurezusatz zur Di
benzoesäure.

Diehl[2] fand, dafs, wenn man Dichlorantrachinon mit der sechsfa
Gewichtsmenge Antimonpentachlorid auf 200—220° erhitzt, es in Tetra
anthrachinon $C_{14}H_4Cl_4O_2$, allerdings unter bereits beginnender Verkohl
übergeht. Den neuen Körper reinigte er durch Umkrystallisieren aus Eis

Zetter[3] fand, dafs, während durch Einwirkung von Chlorgas grei
Chlorderivate aus Phenanthren nicht zu erhalten sind, man durch Vermis
von trockenem Phenanthren mit Antimonpentachlorid in der Kälte (wel
man wegen der heftigen Einwirkung langsam zu dem auf dem Boden
Kölbchens verteilten Kohlenwasserstoff tropfen läfst) zum Tetrachlorid $C_{14}H$
gelangt.

Barral[4] hat Hexachlorphenol aus Phenol derart dargestellt, dafs
500 g von ihm in einer tubulierten Retorte von 1,5 Liter Inhalt
trockenem Chlorgase behandelte und den austretenden Chlorwasserstoff,
den Fortschritt des Prozesses beurteilen zu können, in Wasser auf
Wenn das Chlor bei 90—100° nicht mehr vollständig absorbiert wird, d.
wenn das Phenol fast ganz in Trichlorphenol verwandelt ist, fügt man
Antimonpentachlorid hinzu und fährt mit dem Einleiten von Chlor
während man die Temperatur langsam auf 125—130° steigert. Die
flüssige Masse wird allmählich fest, indem sich Pentachlorphenol bildet,
das Chlor vermag nicht mehr durch die Masse zu dringen. Man zieht
Zuleitungsröhre allmählich in die Höhe und läfst zuletzt das Gas nur
gegen die Oberfläche ausströmen. Nach Verlauf einiger Stunden hat
eine geringe Menge flüssigen Hexachlorphenols gebildet, in welches man
Röhre wieder hineinsenkt, immer tiefer, je mehr die Verflüssigung fortschr
Der Versuch ist beendet, sobald der Retorteninhalt 1106 g an Gewicht
genommen hat. Die nach dem Erkalten sehr harte, krystallinische, br
gefärbte Masse wird drei oder vier Tage sich selbst überlassen, dann pul
siert und mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Nachdem
vollkommen trocken geworden, wird sie auf dem kochenden Wasserbad
dem dritten Teil ihres Gewichtes Ligroïn gelöst und warm filtriert. Aus
Lösung scheidet sich eine gelbe Krystallmasse aus, die man durch zweim
Krystallisation aus Benzol und eine dritte aus Petroläther rein erhält.
Schmelzpunkt ist dann 107°. Die Ausbeute beträgt 80 % der theoretisc
Barral bezeichnet die Verbindung als α-Hexachlorphenol zur Unterscheid
von der bei 46° schmelzenden Modifikation.

Von Merz und Weith[5] ist schon früher dieses Pentachlorid zum
chlorieren, d. h. zur Gewinnung solcher Chlorierungsstufen, bei denen

---

[1] *Ann.* 179. 284. — [2] *B.* 11. 180. — [3] *B.* 11. 167. — [4] *B.* 28. R. 64.
[5] *B.* 16. 2870.

ten Bindungen des Ausgangsmaterials durch einfache ersetzt sind, ver-
t worden. Der zu untersuchende Körper wurde für gewöhnlich mit
iel überschüssiger Antimonverbindung versetzt, im Einschlufsrohr, wenn
bis 350° erhitzt, und dies so lange fortgeführt, bis gar keine Chlor-
stoffentwickelung mehr zu bemerken war. War die Einwirkung des
ds im Anfang zu heftig, so wurde der Körper zuerst mit gasförmigem
behandelt. Vom Phenanthrenchinon kamen sie so zum Perchlordi-
l $C_{12}Cl_{10}$; Dibenzyl lieferte Perchlorbenzol und Perchloräthan, β-Naphto-
Perchlorbenzol u. s. f.

Im Anschlufs daran hat HARTMANN[1] später auch Körper der Fettreihe,
nwasserstoffe, Palmitinsäure, Wachs, der Perchlorierung mittels jod-
en Antimonpentachlorids bei 300—450° unterworfen. Schliefslich liefern
Perchlormethan und Perchlorbenzol, welche Chlorkohlenstoffe man dar-
wohl als die Verbrennungsprodukte aller aliphatischen Körper durch
r bezeichnen kann.

Wir kommen nun zur Verwendung des Jods neben dem Antimonpenta-
id, mit deren Hilfe schon BEILSTEIN und KUHLBERG[2] zum Pentachlor-
alchlorid $C_6Cl_5—CHCl_2$ folgender Art gekommen sind. In mit Jod ver-
es Benzalchlorid leiteten sie so lange Chlor, als noch Absorption erfolgte.
h wiederholtes Destillieren und Schütteln mit Natronlauge entfernte sie
dem erhaltenen Zwischenprodukt jede Spur Jod, gaben dann das drei-
ierfache an Antimonpentachlorid zu, digerierten mit ihm, und destillierten
chliefslich wieder ab. Was dann zwischen 310—340° übergangen war,
ielt den gesuchten Körper, aber daneben noch zwei andere.

Die Methode kann jedoch eine vorteilhafte Ausgestaltung bei entsprechen-
Abänderung erfahren, so behandelt man z. B. zur Gewinnung von 2,5-Di-
benzaldehyd $C_6H_3\begin{cases}CHO & (1)\\ Cl & (2)\\ Cl & (5)\end{cases}$ am besten Benzaldehyd, so wie es im ameri-
chen Patent 315932 empfohlen ist, mit Antimonpentachlorid in Gegen-
von Jod. Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich nach GNEHM
BÄNZIGER[3] folgender Art.

Eine Lösung von 10 g Jod in 60 g Benzaldehyd läfst man durch einen
idetrichter unter Umschütteln oder Rühren in 540 g Antimonpentachlorid
der Vorsicht einlaufen, dafs hierbei die Temperatur nicht über 60° steigt.
tarkes Erwärmen begünstigt die Bildung eines Nebenproduktes von nicht-
hydartigem Charakter. Sobald aller Benzaldehyd eingetragen ist, erwärmt
behufs Vollendung der Reaktion so lange auf 104—105°, bis keine
entwickelung mehr sichtbar ist. Die Operation dauert einige Stunden.
entweichenden stark jodhaltigen Dämpfe kondensiert man in einer Vor-
. Das Reaktionsgemisch wird jetzt unter Umrühren langsam in 300 g
. Salzsäure, die mit 600 g Wasser verdünnt sind, eingegossen und
sich ausscheidende Öl von der Antimonlösung getrennt. Darauf mischt
das Öl mit etwas Natronlauge, von der ein Überschufs wegen der
ichtangreifbarkeit der Aldehyde durch Alkalien zu vermeiden ist, erwärmt
nd filtriert vom Antimonoxydhydrat ab. Das Filtrat trennt sich in zwei

[1] *B.* 24. 1025. — [2] *Ann.* 156. 306. — [3] *Ann.* 296. 63.

Schichten. Der ölige Teil wird mit 180 g einer 35prozentigen Lösung
Natriumbisulfit und 180 g Wasser in einem Kolben am Rückfluß
gekocht, und die heiſse wässerige Lösung sorgfältig vom ungelösten Öl
trennt. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei
Durch fünfmaliges weiteres Auskochen des Öles mit immer verdün
Bisulfitlösung erhält man noch mehr von den Krystallen. Sie werden
Kochen mit der berechneten Menge Salzsäure am Rückfluſskühler ze
worauf sich der Aldehyd als fast farbloses Öl abscheidet, das aber
weiter gereinigt werden muſs.

Chlorige Säure.

Carius[1] erhielt durch Schütteln von wässeriger chloriger Säure
Benzol die Trichlorphenomalsäure $C_6H_7Cl_3O_5$, zu der man übrigens beq
kommen soll, wenn man feingepulvertes Kaliumchlorat mit einem Ge
von Benzol und verdünnter Schwefelsäure zusammenschüttelt. Nach C
soll hierbei die Chlorsäure sogleich zu chloriger Säure reduziert w
Hermann[2] hat dann die Einwirkung von Chlorigsäureanhydrid auf Naph
untersucht, und dabei verschiedene Oxydationsprodukte und Chlorde
erhalten.

Chlorkalk und Unterchlorige Säure.
(Substitutions- und Additionsprodukte.)

Wie Chlorkalk zum Chlorieren mit Chlor in statu nascendi dienen
erfahren wir weiterhin.

Chlorkalk läſst sich auch sonst zum Chlorieren sehr wohl verw
aber seine Wirkung namentlich aliphatischen Körpern gegenüber vora
stimmen zu wollen, ist wohl kaum möglich.

Von Soubeiran[3] wurde schon 1831 bei Einwirkung von Chlorkal
Alkohol das Chloroform entdeckt, dessen Bildung unter Einwirkung
gleichen Reagenz auf Aceton Liebig[4] fast zu derselben Zeit konstat
Belohoubek[5] hat dann gezeigt, daſs bei dieser Reaktion wohl Äthyl,
nicht Methylalkohol es liefert, und Goldberg[6] kam in einer ausführl
Arbeit über die Einwirkung von Chlorkalk auf verschiedene Alkohol
dem Resultat, daſs das Chlor nie an den Karbinolrest tritt, sondern
zu Ameisensäure bezw. Kohlensäure oxydiert. Nach ihm entspricht fol
Gleichung am meisten den Ausbeuteverhältnissen an Chloroform, wie si
groſsen[7] erzielt werden, — die im Laboratorium erreichbaren bleiben
weit hinter diesen zurück:

$$4C_2H_5OH + 16CaOCl_2 = 13CaCl_2 + 3(HCOO)_2Ca + 8H_2O + 2CHCl_3.$$

Besonders brauchbar scheinen Chlorkalklösungen zur Gewinnung
chlorter Amide der aliphatischen und aromatischen Reihe zu sein, sei es,

[1] *Ann.* 142. 129. — [2] *Ann.* 151. 81. — [3] *Ann. Ch. Ph.* **2. 48. 131.**
[4] *Ann.* 1. 199. — [5] *Ann.* 165. 350. — [6] *J. pr. Ch.* **2. 24. 114.**
[7] *Ch. Z.* 1886. 338.

nen das Chlor in die NH_2-Gruppe oder in den Kern treten, bezw. von gechlorten NH_2-Gruppe aus in den Kern wandern soll.

So vermischte TSCHERNIAK[1] in einem gröfseren Kolben 100 g salzsaures ylamin $NH_2—C_2H_5.HCl$ in Portionen von je 25 g mit 250 g Chlorkalk, mit Wasser zu einem ziemlich dicken Brei angerührt war, und destil-e, solange Öltropfen übergingen. Diese wurden nochmals ebenso mit 250 g rkalk behandelt. Das nun erhaltene Destillat ward erst mit Schwefel-e, dann mit Natronlauge, dann mit Wasser geschüttelt und nach dem knen fraktioniert. In befriedigender Ausbeute war Dichloräthylamin ge-et worden, welchem die Konstitution $CH_3—CH_2—NCl_2$ zukommt.

BAMBERGER und RENAULT[2] erhielten, als sie auf dem gleichen Wege hlormethylamin darstellten, eine Ausbeute von 85 % des angewandten hylaminchlorhydrats in Form des gesuchten Körpers.

Die Gewinnung gechlorten Anilins, Benzidins u. s. w. auf diesem Wege ist bearbeitet, und hat auch zu technisch verwertbaren Resultaten geführt.

Nach WITT kommt man folgender Art zu gechlorten Anilinderivaten. n löst Acetanilid $C_6H_5.NH.C_2H_3O$ (5 Teile) in Eisessig (10 Teile) und ohol (10 Teile) unter Erwärmen, verdünnt diese Mischung mit Wasser 0 Teile) und setzt zu der auf 50° erwärmten Lösung langsam unter Um-ütteln nach und nach 100 Teile einer kalten 10 % CaO_2Cl_2 enthaltenden lorkalklösung. Alsbald scheidet sich ein schneeweifser aus kleinen Nädel-n bestehender Niederschlag ab, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus mer Essigsäure oder aus Alkohol sich als reines Monochloracetanilid erweist.

Löst man aber Acetanilid (5 Teile) in Eisessig (20 Teile), verdünnt mit sser (100 Teile), erwärmt die Lösung zum Sieden und fügt nun zu der m Feuer entfernten Lösung nach und nach Chlorkalklösung von der er-hnten Konzentration (400 Teile) hinzu, so tritt nach Zusatz der ersten 0 Teile ebenfalls eine Fällung ein, welche sich aber schon nach Zusatz r zweiten 100 Teile in die viel kompakteren Krystalle des Dichloracetanilids wandelt hat. Man erhitzt nun die Flüssigkeit, falls ihre Temperatur unter —70° gesunken sein sollte, wieder auf diesen Grad und fügt die letzte Hälfte r Chlorkalklösung in kleinen Anteilen unter beständigem Schütteln zu. ch beendeter Operation hat man am Boden ein schweres Öl, welches ein ditionsprodukt Unterchlorigsäuredichloracetanilid ist. Löst man dies in ockenem Äther und entwässert die Lösung durch 2—3 stündiges Stehen er Chlorcalcium, so erhält man eine Flüssigkeit, die sich allmählich unter scheidung von schönen Krystallen des in Äther schwer löslichen Dichlor-etanilids zersetzt. Will man die letztere Operation vermeiden, so unter-richt man den Chlorkalkzusatz schon, wenn die Masse eine breiige Konsistenz genommen hat und gelb geworden ist.

CLAUS und STAPELBERG[3] fanden zur Gewinnung von p-Chlor-o-Acettoluid olgende sich an dieses Verfahren anschliefsende Art zu arbeiten am geeignet-n. Sie lösten 50 g o-Acettoluid $C_6H_4<^{NH.C_2H_3O\,(1)}_{CH_3\,(2)}$ in 100 g Eisessig der Wärme, und versetzten diese Lösung unter Rühren mit dem doppelten olum kaltem Wasser, worauf die Masse zu einem feinen Krystallbrei

[1] *B.* 9. 146. — [2] *B.* 28. 1683. — [3] *Ann.* 274. 286.

erstarrte. Hierauf ward unter sorgfältiger Kühlung mit Eis und haftem Rühren ein Liter 15prozentiger Chlorkalklösung in kleinen Porti zugegeben und noch etwa $^1/_2$ Stunde ruhig stehen gelassen. Nach dem trieren und Auswaschen des Niederschlages erhält man durch Umkryst sieren aus heifsem Wasser reines p-Chlor-o-Acettoluid $C_6H_3\begin{cases}NH.C_2H\\CH_3\\Cl\end{cases}$ in einer Ausbeute von 74 $^0/_0$ der Theorie.

Bender[1] hat schon vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht, wenn man eine konzentrierte Lösung von Acetanilid in Wasser mit E säure im Überschufs versetzt und so lange konzentrierte Chlorkalklösung giebt, als noch ein Niederschlag entsteht, man sogleich farblose Nädel erhält, die ein Atom Chlor an Stelle des Wasserstoffs am Stickstoff enth also die Zusammensetzung $C_6H_5.NCl—CO—CH_3$ zeigen. Der Körper dann beim Behandeln mit Salzsäure schnell in p-Chloracetanilid C_6H $NH—CO—CH_3$ über. Dieses Verfahren ist nun in folgender Art zum nischen Chlorieren vieler ähnlicher acetylierter Basen verwendbar ge worden, bei denen man, ohne dafs hier das Zwischenprodukt isolierbar sogleich die gechlorte Base erhält.

Man löst z. B. 26,8 kg Diacetbenzidin,[2] um eine möglichst feine wä Suspension zu erhalten, bei gewöhnlicher Temperatur in der ungefähr zw dreifachen Menge konzentrierter Schwefelsäure von 90 $^0/_0$, und rührt d in ungefähr 400 Liter Eiswasser ein. Durch weitere Eiskühlung hält die Temperatur möglichst bei 0^0 und läfst unter fortgesetztem Rühren s einer 10prozentigen Chlorkalk- oder unterchlorigsauren Natriumlösung fliefsen, als erforderlich ist, um 4 Mol. wirksames Chlor zu entwickeln.

Zu Anfang der Reaktion tritt intensive Grünfärbung ein, die im we Verlaufe wieder verschwindet, gegen Ende der Reaktion ist der chk Diacetkörper vollständig als krystallinischer, gelbweifser Niederschlag schieden. Man erwärmt zweckmäfsig auf 40^0 und filtriert. Zur Absp der Acetylgruppe kocht man mit der vierfachen Menge 20prozentiger säure am Rückflufskühler, bis eine herausgenommene Probe in verdi Salzsäure völlig löslich ist, wozu 3 Stunden erforderlich sind. Nach Verdünnen mit Wasser salzt man das salzsaure Dichlorbenzidin mit Ko aus. Das Verfahren ist ebenso brauchbar für Tolidin u. s. w.

Das beschriebene Dichlorbenzidin ist verschieden von dem, welche erhält, wenn man freies Chlor[3] auf in überschüssiger Salzsäure g Benzidin wirken läfst. Arbeitet man ohne überschüssige Halogenwass säure, so erhält man stark gefärbte chlorhaltige Oxydationsprodukte. auch hier erweist es sich als gut, die Amidogruppe auf die eine oder Weise, wozu hier der Säureüberschufs dient, vor Oxydationswirkung mö zu schützen, wie es beim Nitrieren amidierter Körper ja gradezu zu wendigkeit wird.

Erhitzt man nach Beilstein[4] Orthochlorbenzoesäure mit Chlorkalk zum gelinden Sieden, so bildet sich leicht Dichlorbenzoesäure, aber schwer daneben die Bildung einer dreifach gechlorten Benzoesäure zu vern

[1] *B.* 19. 2273. — [2] *D. R.-P.* 94410. — [3] *B.* 14. 84. — [4] *Ann.* 179. 1

Das Verfahren giebt sogleich zuverlässigere Resultate, wenn man vorstiger arbeitet und die Wirkung der freien zu chlorierenden organischen ure auf die Chlorkalklösung ausschliefst, also etwa das Natriumsalz derben als Ausgangsmaterial verwendet.

So löst Rudolph[1] 36 kg β-naphtalinsulfosaures Natrium in 400 kg asser und vermischt damit eine 7,5 prozentige Lösung von unterchlorigrem Natrium, die 15 kg dieses Salzes entspricht. Dazu giebt er nach l nach 66 kg Salzsäure vom spez. Gew. 1,085 und läfst das Gemisch ige Stunden stehen. Nach beendigter Chlorierung wird die Masse mit chsalz versetzt, bis keine Ausscheidung mehr stattfindet. Die Fällung, Gemenge der Natriumsalze der gebildeten isomeren Chlornaphtalinsulforen, wird abfiltriert, gepresst und getrocknet.

Nach Chandelon[2] reagieren alkalische Hypochlorite auf Phenol schon gewöhnlicher Temperatur, wenn man mit verdünnten Lösungen (3 prozenes Phenol) in berechneter Menge arbeitet, bis zur Bildung von Trichlorenol. Beim Neutralisieren der nach molekularen Verhältnissen vorgenomnen Mischung von Phenol und Natriumhypochlorit (aus Chlorkalk und Soda) rch Salzsäure scheidet sich beispielshalber ein gelbes Öl aus, das sich als Chlorphenol erweist. Ausbeute ziemlich erheblich.

Löst man nach Stenhouse[3] 3 g Orcin $C_6H_3\begin{cases}CH_3\,(1)\\OH\,(3)\\OH\,(5)\end{cases}$ in 10 g konz. lzsäure und giefst die Lösung in 160—180 ccm Chlorkalklösung von 3,5 3,6 % HClO, so ist die Ausbeute an Trichloracetyltrichlormethylkrotonure $CCl_3—CO—Cl=C(CH_3)_2—CCl_2—COOH$ sehr schlecht, verwendet man gegen nach Zincke[4] an Stelle der Salzsäure Eisessig, so erreicht sie 90 % Theorie. Dieses Verhalten eines komplizierteren Phenols in einer anäuerten Chlorkalklösung soll den Übergang zum Verhalten der freien unterorigen Säure bilden.

Die freie unterchlorige Säure finden zum Chlorieren nur in Form Additionen an ungesättigte Verbindungen Verwendung. Sie läfst sich sogar ringförmige Körper wie Naphtalin addieren, und führt so von diesem z. B. kt zu einem gechlorten Alkohol.

Aufserdem sei hervorgehoben, dafs die unterchlorige Säure eine aufserentlich stark ringspaltende Kraft hat, wofür uns das Verhalten des Orcins ben ein Beispiel war, dafs sie weiter, ohne chlorierend zu wirken, z. B., wie cke[5] ausführlich untersucht hat, β-Naphtochinon in das Lakton der

(Formel: Naphtochinon mit CO, CO, CH, CH) geht über in (Formel: Benzolring mit CO——O und CH.OH—CH—COOH)

henylglycerinkarbonsäure überführt. Die Arbeiten Zinckes auf diesem biete sind sehr umfassende.

[1] *D. R.-P.* 101349. — [2] *B.* 16. 1749. — [3] *B.* 6. 575. — [4] *B.* 26. 822.
[5] *B.* 25. 1494.

Lösungen von unterchloriger Säure, wie sie zu Additionen an orga bindungen dienen, stellt man erstens durch Einwirkung von Chlorgas a suspendiertes Quecksilberoxyd, zweitens aus Chlorkalk mittels Borsäure

Die erste Methode nimmt bei REFORMATZKY (*J. pr. Ch.* 2. 40. 395) stalt an: Im Abzuge wird aus einem Kolben von ca. 1,5 Liter Inhalt Chl Gemisch von $HCl + K_2Cr_2O_7$ entwickelt und durch eine Wasser enthalten Flasche in einen Kolben von ca. $^1/_2$ Liter Kapazität, welcher 1 Vol. HgO Wasser enthält, geleitet. Dieser Kolben wird in ein Gemisch von Wasse gestellt und mit einem zweifach durchbohrten Stopfen versehen. Durch die geht die Chlor zuführende Röhre bis fast auf seinen Boden, durch di Glasröhre, welche die Gase in das Abzugsrohr leitet. Erst gegen Ende bedarf es eines zeitweiligen Umschüttelns des Kolbeninhalts. Die Rea endigt, sobald das HgO verschwunden ist. Die so erhaltene wässerige HClO wird sodann, um die Säure vom $HgCl_2$ zu trennen, der Destillation Während dieser wird die Vorlage ebenfalls mit dem Abzuge verbu gröfsere Quantitäten von HClO sind so leicht darzustellen. Da ein T bei der Destillation sich unter Bildung freien Chlors zersetzt, so ersch fernung des letzteren von besonderer Wichtigkeit, denn es zeigt s sonst beim Hinzufügen des so erhaltenen Destillates zu einer ungesättigte aufser dem Chlorhydrin noch eine Menge anderer Produkte erhält. Zu fernung leitet man einfach durch die Lösung so lange einen starken S säure, bis kein Chlorgeruch mehr wahrnehmbar ist.

Die zweite Methode liefert eine allerdings stark mit Salzen belade Lösung von unterchloriger Säure, ist dafür aber sehr bequem. BAM 288. 81) Ausführung derselben ist folgende: Zum Beispiel 400 g Chlorkal 2 Litern 40° warmem Wasser wiederholt durchgeschüttelt und nach eint im Dunkeln mit 300 g Pottaschelösung versetzt. Nach erneutem mehrstün saugt man auf einer Porzellannutsche ab und giebt zum Filtrat etwa 300 Borsäure, welche sich beim Umschütteln bald fast völlig lösen. Nach filtriert man von den inzwischen ausgeschiedenen Boraten nochmals ab, eine Lösung von unterchloriger Säure.

Die Addition von Unterchlorigsäurehydrat findet nach CAR gemeinen an alle organischen Körper statt, welche ihre Element im Zustande völliger Sättigung enthalten, und zwar können Kö phatischen Reihe für jede H_2, um welche sie sich von der Gren fernen, 1 Mol. ClHO aufnehmen.

Wie man mit den erwähnten Lösungen von unterchlorige Chlorationszwecke verfährt, ersieht man aus den folgenden Mitteilu sich eine Methode des Arbeitens mit unterchloriger Säure in sta und eine Mitteilung über eine merkwürdige Reaktion mit wasse chloriger Säure schliefsen sollen.

SCHLEBUSCH[2] brachte äquivalente Mengen von valeriansau und unterchloriger Säure in wässeriger Lösung zusammen. Er mehrtägigem Stehen im Dunkeln Monochlorvaleriansäure nebst gebliebener Valeriansäure

$$C_5H_{10}O_2 + ClHO = C_5H_9ClO_2 + H_2O.$$

NEUHOFF[3] erhielt, als er mit einer überschüssigen ziemlich k Lösung von unterchloriger Säure, die nicht destilliert war, fei Naphtalin häufig durchschüttelte, nach 24 Stunden filtrierte, das Schwefelwasserstoff entquecksilberte, es dann mit Kochsalz sättig Äther ausschüttelte, das Dichlorhydrin $C_{10}H_8(ClOH)_2$, das durch

[1] *Ann.* 140. 317. — [2] *Ann.* 141. 323. — [3] *Ann.* 136. 342.

alkoholischen Alkalien in den vierwertigen Naphtenalkohol (?) $C_{10}H_8(OH)_4$ ging.

REFORMATOWSKY[1] gofs eine chlorfreie Lösung von unterchloriger Säure kleinen Portionen in einen geräumigen Kolben, in welchen vorher 20 g ldimethylkarbinol mit etwas Eiswasser gebracht waren. Von aufsen wurde Kolben gleichfalls mit Eiswasser gekühlt. Von der Säure wurde so lange gegeben, als noch ihr Geruch verschwand, und ihren geringen Überschufs törte er zum Schlufs durch Natriumhyposulfit. Das Filtrat des Reaktionsgemisches wurde mit Äther erschöpft, welcher nach der Verflüchtigung 23 g (statt 30 der Theorie) Monochlorhydrin des Glycerins hinterliefs.

BAMBERGER[2] trug in die aus 400 g Chlorkalk mittels Borsäure, wie n beschrieben, hergestellte Lösung von unterchloriger Säure 25 g Dihydronaphtalin ein. Schon nach 15 Minuten ist die Chlorhydrinbildung erheblich fortgeschritten, doch filtriert man besser erst

$$C_6H_4\langle CH_2-CH=CH-CH_2\rangle + Cl.OH = C_6H_4\langle CH_2-CHCl-CH.OH-CH_2\rangle$$

nach 24 Stunden das Chlorhydrin ab, von dem aus 100 g Dihydronaphtalin 95—100 g Rohprodukt erhalten werden, das aus Alkohol umzukrystallisieren ist.

Nach BAEYER[3] kommt man zur Orthonitrophenylchlormilchsäure durch unterchlorige Säure in statu nascendi so, dafs man Orthonitrozimtsäure in Natriumkarbonatlösung löst,

$$C_6H_4\!<\!{NO_2 \atop CH=CH-COOH} + Cl.OH = C_6H_4\!<\!{NO_2 \atop CHCl-CH.OH-COOH}$$

und die Lösung in der Kälte mit Chlorgas sättigt, bis dieses im bleibenden Überschufs auftritt. Die nunmehr gebildete o-Nitrophenylchlormilchsäure wird nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert.

SCHÜTZENBERGER[4] hat bei sehr niedriger Temperatur wasserfreie unterchlorige Säure auf Essigsäureanhydrid wirken lassen. Die erhaltene Flüssigkeit hat dieselbe Summenformel, wie die Monochloressigsäure, ist aber in ihren Eigenschaften durchaus von ihr verschieden und wird als essigsaures Chlor bezeichnet.

Chromoxychlorid. Cyanurchlorid.

WÖHLER[5] erhielt beim Einleiten von Äthylengas in Chromoxychlorid Äthylenchlorid.

Cyanurchlorid liefert, wenn es mit den Natriumsalzen von Säuren mehrere

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 40. 400. — [2] *Ann.* 288. 81. — [3] *D. R.-P.* 11857.
[4] *Cr.* 52. 135. — [5] *Poggend. Ann.* 13. 297.

Stunden im Einschlufsrohr auf 100° erhitzt wird, nach SENIER[1] Säure Ausbeute beim Natriumacetat nur 22% der Theorie, beim Natrium dagegen 88%. Der Verlauf der Reaktion ergiebt sich aus der Gl

$$C_3N_3Cl_3 + 3C_6H_5-COONa = C_3N_3O_3Na_3 + 3C_6H_5-CO.Cl.$$

Kupferchlorür. (Kupferpulver.)

Die Einführung des Kupferchlorürs zum Ersatz der Amido aromatischer Verbindungen durch Chlor rührt von SANDMEYER[2] (sie S. 309) her. Wir werden hier nun gleich zusammenhängend näher diese Reaktion mitteilen, also nicht nur das auf das Chlorie zügliche.

Diese Reaktion, die so rasch von aufserordentlicher Wichtigkeit g ist, verdankt ihre Auffindung durch SANDMEYER einem von ihm u lich zu ganz anderem Zwecke unternommenen Versuch. Bei der Ein von Acetylenkupfer auf Diazobenzolchlorid konstatierte er nämlich n Bildung von Chlorbenzol, dessen Bildung unter diesen Verhältnissen ni ständlich war. Statt nun auf die Aufklärung dieses Faktums, welc seinem beabsichtigten Zwecke nichts zu thun hatte, zu verzichten (die Meisten in solchen Fällen zu thun pflegen), verfolgte er den weiter, und es stellte sich heraus, dafs dieser Übergang des Dia chlorids $C_6H_5—N:N.Cl$ in Chlorbenzol $C_6H_5.Cl$ hier nur der Anw des durch den Einflufs des Diazobenzolchlorids auf das Acetylenkup bildenden Kupferchlorürs zugeschrieben werden konnte. Da doch Amidogruppen der ringförmigen Körper sich leicht diazotieren lassen das Kupferchlorür auf diesem Umwege zum Ersatz der Amidogruppe Chlor dienen kann, war hier ein neuer Übergang von einer Körperkl anderen aufgefunden. Nachdem sich dann weiter herausgestellt hat, da nur das Chlor des Kupferchlorürs, sondern auch andere Cuproverbi wie Kupferbromür, Kupfercyanür u. s. w. ihr am Kupfer sitzendes At ihren an ihm sitzenden Atomkomplex gegen die Diazogruppe (und da einem Umwege gegen jede Nitrogruppe, die dazu erst in die Amid übergeführt wird), austauschen, war der volle Wert der SANDMEY Reaktion offenbar geworden.

Eine der ersten Anwendungen seiner Methode machte SANDME Überführung von Anilin $C_6H_5.NH_2$ in Chlorbenzol $C_6H_5.Cl$. Dazu also das Anilin als Durchgangsstadium diazotiert werden. So löste 30 g Anilin zum Zwecke der Diazotierung in 67 g Salzsäure (spez. 1,17), die mit 200 ccm Wasser verdünnt war. Hierzu setzte er al unter Kühlung 23 g Natriumnitrit, gelöst in 60 ccm Wasser, und li Mischung aus einem Scheidetrichter zu einer 10prozentigen Kupfe lösung in Salzsäure zutropfen, die fast bis zum Kochen erhitzt war Tropfen der Diazobenzollösung erzeugte beim Zusammentreffen mit der lösung für einen Augenblick einen gelben Niederschlag, der sich aber

[1] *B.* 19. 310. — [2] *B.* 17. 1633.

Stickstoffentwickelung und Abgabe von Öl zersetzte. Durch nach-
e Destillation mit Wasserdampf erhielt er so aus dem Anilin 26 g
rbenzol.

Es sind dann zahlreiche Vorschriften zur Herstellung einer möglichst
neten Kupferchlorürlösung gegeben worden. So empfiehlt ERDMANN[1] in
n 4 Liter fassenden Kolben 440 g krystallisiertes Kupferchlorid mit
g Kupferdrehspänen, 1840 ccm roher Salzsäure und 370 ccm Wasser
rhitzen, bis die anfangs dunkelschwarzgrüne Flüssigkeit ganz hell ge-
len ist.

Nach FEITLER[2] bereitet man die Kupferchlorürlösung für die „SAND-
ERsche Reaktion" am besten so: 250 Teile $CuSO_4 + 5H_2O$, 120 Teile
hsalz und 500 Teile Wasser werden zum Sieden erhitzt, dann 1000 Teile
entrierte HCl und 130 Teile Cu in Form von Spänen oder kleinen
ken zugesetzt und in einem Kolben mit lose aufgesetztem Stopfen bis
Entfärbung erhitzt. Die vom übrigen Kupfer und Bodensatz in eine
ser mit Kohlensäure gefüllte gewogene Flasche abgezogene Lösung wird
konzentrierter HCl versetzt, bis alles zusammen 2036 Teile ausmacht.
Lösung enthält dann ca. 10% Kupferchlorür und ist in einer ver-
lossenen Flasche, deren Luft durch Kohlensäure verdrängt war, sehr lange
tbar.

Auch weist ERDMANN darauf hin, daſs es von der Beständigkeit der
azoverbindung abhängt, ob man bei niederer oder höherer Temperatur
beiten darf. Im allgemeinen wird es sich aber, glaube ich, empfehlen, bei
st niedriger Temperatur zu arbeiten.

Um vom Metanitrobenzaldehyd zum Metachlorbenzaldehyd zu gelangen, soll
n so arbeiten. 50 Teile Metanitrobenzaldehyd[3] werden mit einer Lösung von
5 Teilen Zinnchlorür in 300 ccm rauchender Salzsäure reduziert. Aus der
aktionsmasse wird man wohl zuerst das Zinn durch Zink ausfällen, was im
tent nicht angegeben ist, wofür wir aber die allgemein gültigen Gründe im
schnitt Diazotieren finden. Die das Reduktionsprodukt enthaltende Flüssig-
it wird nach dem Verdünnen mit wenig Wasser auf 0° abgekühlt, und
t einer Auflösung von 23 Teilen Natriumnitrit in 90 Teile Wasser langsam
setzt. Die so erhaltene Lösung des Diazochlorids $C_6H_4<^{CHO}_{N=N.Cl}$ läſst
n zu einer siedenden Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure flieſsen, und
stilliert nach beendeter Operation den Metachlorbenzaldehyd mit Wasser-
mpf über. Dieses Verfahren hat gewiſs, wenn wirklich kein Zink zur Ver-
ndung kam und bei hoher Temperatur gearbeitet wurde, infolge sich bildender
rziger Nebenprodukte niemals zufriedenstellende Resultate gegeben.

GATTERMANN[4] fand dann bei einem Versuche, 2 Mol. Diazobenzolchlorid
rch Einwirkung von Metallen zu Diphenyl zu kondensieren, daſs Kupfer-
lver schon bei 0° sehr lebhaft auf diese Diazoverbindung einwirkte, aber
att des Diphenyls entstand auch hier Chlorbenzol. Im Verfolg der Be-
obachtung zeigte es sich, daſs auch in gleicher Weise auf diesem Wege die
midogruppe des Anilins und seiner Homologen durch Brom, Cyan, sowie

[1] *Ann.* 275. 145. — [2] *Z. P.* 4. 68. — [3] *D. R.-P.* 31842.
[4] *B.* 23. 1218.

durch die Nitro- und Rhodangruppe ersetzt werden kann. Später wurde d gefunden, dafs sogar die Gruppe SO_2H auf diesem Wege mittels schwefl Säure an die Stelle der Diazogruppe gebracht werden kann. Damit s denn nun die Sulfinsäuren so bequem zugängig, dafs ihre Oxydation Sulfosäuren ein Weg zur Darstellung der letzteren so wichtigen Verbi dungen geworden ist, wie wir im Kapitel „Sulfieren" sehen werden. Kurz wir bekommen hiermit einen Einblick in die Wichtigkeit der SANDMEYER schen Reaktion in ihrer glücklichen Abänderung durch GATTERMANN, d meist bessere Ausbeuten als das ursprüngliche Verfahren giebt, wofür a technische Angaben, die wir gleich kennen lernen, vorliegen.

Die GATTERMANNsche Reaktion bietet vor der SANDMEYERschen n den grofsen Vorteil, dafs, da sie in der Kälte verläuft, das Erhitzen gröfs Flüssigkeitsmengen vermieden wird. Auch gestalten sich infolge der niedri Temperatur, wie bei so vielen Reaktionen die Ausbeuten zum Teil günstig und während es nach SANDMEYER notwendig ist, zunächst das Kupferoxyd salz der Säure, deren Rest man einführen will, darzustellen, ist nicht ein dies nach der GATTERMANNschen Methode erforderlich.

Das zur Zersetzung der Diazokörper nötige Kupferpulver erhält m durch Einwirkung von Zinkstaub auf Kupfersulfat. Eine kalt gesättig Lösung von letzterem wird in einer Porzellanschale mit Zinkstaub, welch man, um sein Zusammenballen zu vermeiden, durch ein feines Sieb u fortwährendem Umrühren einträgt, versetzt. Mit der Zugabe hört man a wenn die Lösung, die sich dabei bis 80° erwärmt, noch eben schwach b erscheint. Das so erhaltene Kupferpulver, welches äufserst fein verteilt i setzt sich als schwere dunkelrote Schicht auf dem Boden der Schale a Nachdem man es durch Dekantieren möglichst ausgewaschen hat, übergie man es zur Entfernung von Spuren Zink, die ihm beigemischt sind, wieder mit Wasser und fügt unter Umrühren so lange verdünnte Salzsäure zu, noch Aufbrausen stattfindet. Hierauf wird nochmals dekantiert und es schli lich an der Saugpumpe bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Weg seiner leichten Oxydierbarkeit, auch schon im halbtrockenen Zustande, ist erforderlich, es als feuchte Paste in einem gut schliefsenden Gefäfse a zubewahren.

Zur Überführung von Anilin mit seiner Hilfe in Chlorbenzol wurd zu einer Mischung von 300 g konzentrierter Salzsäure (40%) und 150 c Wasser 31 g Anilin ($^1/_3$ Mol.) hinzugefügt. Vollständige Lösung tritt nicht ei, aber ohne Rücksicht darauf wurde, nachdem das Gemisch durch hineingewor nes Eis auf 0° abgekühlt war, durch eine gesättigte wässerige Lösung von 23 Natriumnitrit, die in nicht zu langsamem Tempo unter starkem Rühren zufliefs gelassen wurde, die Diazotierung bewirkt.

Die so erhaltene Diazolösung wird dann allmählich mit 40 g des feuchte Kupferpulvers ebenfalls unter fortwährendem Rühren versetzt. Sogleich b ginnt die Stickstoffentwickelung. Im Laufe einer halben Stunde ist die R aktion beendet, was man daran erkennt, dafs das Kupferpulver, welches i folge der Gasentwickelung während der Umsetzung teilweise oben schwimm nunmehr, mit dem öligen Chlorbenzol durchsetzt, am Boden liegt. Nach d Abgiefsen des gröfsten Teiles des überstehenden Wassers bläst man das Chl benzol mit Dampf ab. Durch Anwendung von weniger Salzsäure oder Kupf pulver wird die Ausbeute beeinträchtigt.

Ausbeute an o-Chlortoluol aus o-Toluidin 66,3 % (SANDMEYER 31,5 %), β-Chlornaphtalin aus β-Naphtylamin 30 %, an p-Chlornitrobenzol aus [p-N]itroanilin 70 % der Theorie.

Um vom Amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan[1]

$$H-C\begin{cases}C_6H_4.N.(C_2H_5)_2\\ C_6H_4.NH_2\\ C_6H_4.N.(C_2H_5)_2\end{cases}$$

[zu]m Chlortetraäthyldiamidotriphenylmethan zu kommen, werden 40,1 kg des [Letzt]eren in 100 kg Salzsäure von 30 % HCl gehalt und 100 kg Wasser ge[löst]. Diese Lösung wird auf 0° abgekühlt und mit einer kalten Lösung von [.] kg Nitrit von 96,2 % $NaNO_2$ gehalt langsam vermischt. Alsdann kann [di]e Überführung der auf diesem Wege diazotierten Verbindung ins Chlor[su]bstitutionsprodukt nach SANDMEYER) aber mit viel gröſserem Vorteil nach [G]ATTERMANN erfolgen.

Nach SANDMEYER verfährt man so, daſs 20 kg Kupferchlorür in 300 kg [ko]nzentrierter Salzsäure gelöst werden. Diese Lösung wird auf 70—80° er[wä]rmt und dann sehr langsam die oben erhaltene Lösung von salzsaurem [m]-Diazotetraäthyldiamidotriphenylmethan zuflieſsen gelassen, wobei eine stür[mi]sche Stickstoffentwickelung stattfindet. Nach beendigter Reaktion filtriert [ma]n von dem ausgeschiedenen Kupferchlorür ab. Aus dem Filtrat kann das [Ku]pfer mit Schwefelwasserstoff entfernt und dann die m-Chlorleukobase mit [Alk]ali gefällt werden. Oder die Lösung wird, um die Säure abzustumpfen, [mit] etwas Alkali vermischt und hierauf die Leukobase durch Zusatz von [Ko]chsalz als Chlorhydrat gefällt.

Nach GATTERMANN arbeitet man so, daſs man die kalte Lösung von [salz]saurem m-Diazotetraäthyldiamidotriphenylmethan sehr langsam und unter [stetig]em Rühren mit einer Paste von molekularem Kupfer vermischt, deren [Ge]wicht einem Trockengehalt von 4 kg Kupfer entspricht. Es erfolgt eine [stü]rmische Stickstoffentwickelung. Der Zusatz von Kupfer muſs deshalb sehr [lan]gsam geschehen. Nach beendigter Reaktion wird von dem aus Kupfer [un]d Kupferchlorür bestehenden Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird zur [Ab]stumpfung der Säure mit etwas Natronlauge versetzt, und aus der noch [sau]ren Lösung das Chlorhydrat der m-Chlorleukobase

$$H-C\begin{cases}C_6H_4.N.(C_2H_5)_2\\ C_6H_4.Cl\\ C_6H_4.N.(C_2H_5)_2\end{cases}$$

[au]sgesalzen. Dieses wird in Wasser gelöst, und mit Natronlauge die freie [Ba]se gefällt.

ANGELI[2] benutzt an Stelle der SANDMEYERschen Lösungen oder des [Ku]pferpulvers Kupfersulfatlösungen, die er mit der nötigen Menge an der [bet]reffenden Halogenwasserstoffsäure u. s. w. und an Natriumhypophosphit [ver]setzt. Seine Versuche ergaben, daſs die Anwendung seiner Methode zur [Ge]winnung von Chlor-, Brom-, Jod- und Nitrobenzol aus Anilin sich sehr [beq]uem gestaltet und recht gute Ausbeuten giebt.

---

[1] *D. R.-P.* 55621. — [2] *B.* 24. *R.* 952.

Phosgen.

KEMPE[1] fand schon, dafs, wenn auch Phosgen bei gewöhnlicher T-
peratur nicht auf Essigsäure wirkt, diese doch im Einschlufsrohr bei 110
120° von ihm in Acetylchlorid übergeführt wird.

$$CH_3-COOH + CO.Cl_2 = CH_3-COCl + CO_2 + HCl.$$

Als er es auf Benzaldehyd im Rohr bei 120° wirken liefs, bekam er B
chlorid

$$C_6H_5-COH + COCl_2 = C_6H_5-CHCl_2 + CO_2,$$

kurzum seine Wirkung erinnert an die des Phosphorpentachlorids.

Dieses wurde Veranlassung, die Brauchbarkeit des Phosgens zum
führen von Chlor auch in sonstige Verbindungen zu untersuchen, und f
zu dem Resultat, dafs Chlorkohlenoxyd zur direkten Gewinnung von S
chloriden z. B. aus tertiären Basen, wie Dimethylanilin oder Diäthyl
dienen kann, wie sich aus folgender Gleichung ergiebt, aus der wir e
dafs hierbei die Chlorierung durch Umsetzung erfolgt

$$C_6H_4(H)\,N{<}^{CH_3}_{CH_3} + COCl_2 = C_6H_4(COCl)\,N{<}^{CH_3}_{CH_3} + HCl.$$

Zum Zwecke dieser Reaktion werden die tertiären Basen[2] in einem mit R
werk versehenen Kessel bis zu ca. $^1/_5$ ihres Gewichts unter Abkühlung
Chlorkohlenoxyd gesättigt, und hierauf so lange bei gewöhnlicher Temp
(20°) digeriert, bis aller Geruch nach Chlorkohlenoxyd verschwunden ist.
dann versetzt man, wenn man direkt die freie Säure aus ihrem Chlorid
winnen will, die Schmelze mit Wasser, macht alkalisch, treibt das übersch
Dimethylanilin über, und fällt aus der Flüssigkeit mit Essigsäure die
methylamidobenzoesäure aus. Aber die Beimengungen von salzsaurem
methylanilin und freiem Dimethylanilin sind in vielen Fällen der dir
Weiterverwendung des Chlorids nicht hinderlich. Wie die meisten S
chloride reagieren nämlich auch die der Dialkylamidobenzoesäuren l
d. h. ohne weitere Hilfsmittel, auf primäre und sekundäre Basen, während
mit tertiären Basen nur schwierig, d. h. bei erhöhter Temperatur oder nur
Gegenwart von Kondensationsmitteln Verbindungen eingehen. (Aus die
Grunde ist daher im vorliegenden Falle, wo Säurechlorid neben terti
Base vorhanden ist, ein nennenswertes Fortschreiten der Reaktion im S
einer Ketonbildung nicht zu erwarten.) Siehe auch im Kapitel „Kondensati
weiteres über das Phosgen, sowie namentlich weiterhin beim Sulfurylchlorid

Phosphoroxychlorid.

Das Phosphoroxychlorid, welches meist als Nebenprodukt bei der Säure-
chloriddarstellung mit PCl_5 erhalten wird, und auch nach ODLING[3] d

[1] *J. pr. Ch.* 2. 1. 412. — [2] *D. R.-P.* 44238.
[3] *A manual of chemistry* 1. 287.

te Vereinigung von Sauerstoff und Phosphortrichlorid beim Siedepunkt tzteren dargestellt werden kann, dient zur Gewinnung von Chloriden aus holen

$$3(C_2H_5[OH]) + POCl_3 = 3C_2H_5Cl + PO_4H_3.$$

Auf Säuren wirkt es nicht, wohl aber auf deren Natriumsalze. Zuerst n es GERHARDT und CHIOZZA[1] für diesen Zweck benutzt. Nach den rsuchungen GEUTHERS[2] verläuft die Reaktion so, daſs sich dabei metaphorsaures Natrium bildet. Bei der Einwirkung auf Natriumsalze von en mag es öfters dem Phosphorpentachlorid vorzuziehen sein, weil es iger heftig auf etwaige in diesen vorhandene empfindliche Nebengruppen t. Man begegnet ihm bis jetzt mehr in der Patent- als in der wissenlichen Litteratur.

$$2CH_3{-}COONa + POCl_3 = 2CH_3{-}CO.Cl + NaCl + NaPO_3.$$

Man arbeitet etwa derart, daſs man das Phosphoroxychlorid auf das in m Kolben mit Rückfluſskühler befindliche fein gepulverte Natriumsalz en läſst und nach eingetretener Reaktion noch eine Zeit lang im Wasserle erhitzt, oder man wendet Lösungsmittel an.

RÜGHEIMER und HOFFMANN[3] verfuhren, als sie von der Äthylmalonsäure $H_2<^{COOH}_{COO\,C_2H_5}$ zu deren Anilid $CH_2<^{CO.NH.C_6H_5}_{COO.C_2H_5}$ kommen wollten, z. B. gender Art. Sie übergossen 2 Teile scharf getrocknetes äthylmalonsaures ium mit wasserfreiem Benzol, und lieſsen unter guter Kühlung nach und h 1 Teil in Benzol gelöstes Phosphoroxychlorid hinzutreten. Die Reaktion de sodann durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Zu so erhaltenen Produkt lieſsen sie bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls Benzol verdünntes Anilin tropfen. Nach 24stündigem Stehen wurde vom geschiedenen abfiltriert, das nach dem Umkrystallisieren sich als das gete Anilid erwies. Sie haben also das Chlorid der Äthylmalonsäure gar t erst rein dargestellt, was sich beim Arbeiten mit Säurechloriden, die nur Durchgangsstadium dienen, sehr oft empfiehlt, siehe z. B. die Mitteilungen r Säurechloride im Kapitel „Esterdarstellung".

In neuerer Zeit ist es auch von GABRIEL[4] benutzt worden, um aus dem mo-o-phtalimid

```
          H
          C
    HC/      \C—CH2—CO
      |       |      |     ,
    HC\      /C—CO—NH
          C
          H
```

lches Kohlenstoff und Stickstoff in der dem Isochinolin eigentümlichen Anlnung enthält, den Sauerstoff unter gleichzeitiger Chloreinführung zu entnen. Durch dreistündiges Erhitzen des Einschluſsrohres auf 150—170°, mit 8 g des Imids und 24 g Phosphoroxychlorid beschickt war, war das id in Dichlorisochinolin

[1] Gr. 36. 655. — [2] Ann. 123. 114. — [3] B. 17. 739. — [4] B. 19. 1655.

H H
C C
HC C CCl
HC C N
C C
H Cl

übergegangen, welches sich, als der Rohrinhalt in das fünffache Volum **Al**
gegossen wurde, in Krystallen abschied. Die Methode hat in **ähnlichen R**
viel Nachahmung gefunden.

RUHEMANN[1] erwärmte Iso-p-Xylalphtalimidin mit der **doppelten M**
Phosphoroxychlorid eine halbe Stunde auf dem Wasserbade **am Rück**
kühler. Durch Zugabe von Alkohol zur klaren gelben Lösung **des im**
schüssigen Phosphoroxychlorid gebildeten Chlorkörpers erfolgte **Zerstörung**
Oxychlorids und Abscheidung einer krystallinischen **Substanz, welche**
weitere Zugabe von Wasser noch vermehrte. **Es war auf diesem W**
α-Chlor-β-p-Tolylisochinolin entstanden.

H
C
HC C—CH=C.C_7H_7
HC C—CO—NH
C
H

war übergegangen in

H H
C C
HC C C.C_7
HC C N
C C
H Cl

So scheint das Phosphoroxychlorid ein ganz allgemein **verwendbares Mi**
zur Überführung derartiger Ketoverbindungen in **sauerstofffreie gech**
Doppelringe zu sein.

Phosphorpentachlorid.

Das Phosphorpentachlorid verdampft schon weit unter 100°, **und subli**
nach GIBBS und CASSELMANN[3] zwischen 140 und 160°. **Es ist ein allge**
für den Ersatz von Hydroxylgruppen durch Chlor in **der aliphatischen**
aromatischen Reihe verwendbares Mittel. Von allergröfster **Wichtigkeit**
dafs es nicht nur alkoholische Hydroxyle, sondern **auch das Hydroxyl**
Karboxylgruppe durch Chlor ersetzt, und so das **brauchbarste Mittel**
Überführung der Säuren in Säurechloride bildet.

Ebenso ersetzt es in der Ketongruppe wie **Aldehydgruppe das do**
gebundene Sauerstoffatom durch 2 Atome Chlor.

Auch wollen wir hier gleich auf eine seiner **weiteren Eigenschaften**
weisen, die bisher wenig Beachtung gefunden hat, **obgleich ihre Ken**
durchaus nicht neueren Datums ist, die aber, **wenn die Beobachtung r**
ist, oft von grofsem Werte sein mag. Nach COLSON **und GAUTIER**[4]
man nämlich mittels des Pentachlorids ganz **bestimmte Mengen Chl**

[1] *B.* 24. 3975. — [2] *B.* 26. 523. — [3] *J. B.* 1879. 55.
[4] *Cr.* 102. 690.

›loge des Benzols einführen. Erst, wenn der Wasserstoff der Seiten-
n ersetzt ist, tritt hierbei Chlor in den Kern. Man erhitzt zu dem
k im Einschlufsrohr auf etwa 200°. Sie erhielten auf diese Art z. B.
ichlorxylol $C_6H_4(CCl_3)_2$. Siehe auch die Mitteilungen beim Phosphor-
achlorid als Chlorüberträger S. 348.

CAHOURS[1] hat im Jahre 1846 zuerst es selbst genau und dann seine
irkung auf Zimtsäure, Benzaldehyd u. s. w. untersucht, nachdem DUMAS
PELIGOT schon 10 Jahre früher es einmal zur Gewinnung von Cetyl-
rid aus Cetylalkohol benutzt hatten. Die Reaktionsfähigkeit der Säure-
ride ist, von verschwindenden Ausnahmen (siehe weiterhin) abgesehen, be-
antlich sehr grofs, und so dienen sie oft nur als Zwischenprodukte zwischen
Säure und dem eigentlich aus ihr darzustellenden Körper, wofür wir auf
363 soeben ein Beispiel hatten. In solchen Fällen kann man sich also
die doch immer mit Verlusten verknüpfte Reindarstellung des Chlorids
ren, und gleich das Rohchlorid weiterverarbeiten, wofür wir im folgenden
weitere Anzahl Beispiele finden.

Man darf Phosphorpentachlorid nur auf ganz trockne Substanzen wirken
sen, da sonst seine Umsetzung mit dem vorhandenen Wasser zu Phosphor-
ychlorid und Salzsäure jeder anderen Reaktion vorangeht

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl.$$

Der Vorgang der Chloridbildung vollzieht sich z. B. bei der Bernstein-
ure nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} + 2PCl_5 = \begin{matrix} CH_2-CO.Cl \\ | \\ CH_2-CO.Cl \end{matrix} + 2POCl_3 + 2HCl.$$

Auf diesem Wege ist das Succinylchlorid als erstes Säurechlorid von
GERHARDT und CHIOZZA[2] erhalten worden.

Ganz allgemein kann man mit der Hälfte des Pentachlorids auskommen,
an man es statt auf die Säure auf deren Anhydrid zur Wirkung bringt.
ies gilt besonders für die Fälle, wo das Anhydrid bequemer als die Säure
st zugänglich ist, wie beim Phtalsäureanhydrid. Unsere Gleichung soll
wieder auf Bernsteinsäureanhydrid beziehen:

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>O + PCl_5 = \begin{matrix} CH_2-CO.Cl \\ | \\ CH_2-CO.Cl \end{matrix} + POCl_3.$$

iter kann man ganz allgemein statt der freien Säuren ihre Alkalisalze
r Ester mit Phosphorpentachlorid behandeln. Dieses wird namentlich von
resse sein, wenn die freien Säuren sich nur schwer völlig trocknen lassen.
Verlauf der Reaktion ist hier folgender

$$\begin{matrix} CH_2-COONa \\ | \\ CH_2-COONa \end{matrix} + 2PCl_5 = \begin{matrix} CH_2-CO.Cl \\ | \\ CH_2-CO.Cl \end{matrix} + 2POCl_3 + 2NaCl \quad \text{und}$$

$$\begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ | \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} + 2PCl_5 = \begin{matrix} CO.Cl \\ | \\ CO.Cl \end{matrix} + 2POCl_3 + 2C_2H_5Cl.$$

---

[1] *Cr.* 22. 846 und 25. 724. — [2] *Cr.* 36. 1050.

Das Arbeiten mit dem Phosphorpentachlorid gestaltet sich m Hauptsache stets so, daſs man zur trocknen Säure, ihrem trocknen A Ester oder ihrem Anhydrid allmählich das Phosphorpentachlorid Falls die Einwirkung sehr heftig ist, kühlt man, bezw. kühlt man d und das Chlorid, schon bevor man sie zusammengiebt, möglichst Als Apparate dienen Kolben oder Retorten, die mit Rückfluſskühl sehen sind. Wie man die Säurechloride rein darstellt, oder ohne völlige Reinigung weiterverarbeiten kann, finden wir teils im folgend Seite 373 zusammenhängend mitgeteilt.

So kam FAUCONNIER[1] im Jahre 1892 zum Chlorid der Oxalsäure welches andere vor ihm vergeblich darzustellen versucht hatten, nach voriger Seite gegebenen Gleichung, als er in 1 Mol. Oxalsäuredi 2 Mol. Phosphorpentachlorid eintrug, und das Gemisch am Rückflu erhitzte. Bei 125° entwich lebhaft Chloräthyl nebst etwas Salzsäu dann destilliert wurde, ging zwischen 150 und 155° ein Gemisch vo äthyl, Phosphoroxychlorid und Oxalylchlorid über, aus dem mittels nierter Destillation das Oxalylchlorid als eine bei 70° siedende Flü die die typischen Eigenschaften des Säurechlorids in ausgesprochenst zeigt, gewonnen wurde.

Zur Mäſsigung der sehr heftigen Einwirkung des Phosphorpent verdünnt man es mit oder löst es in

Benzol.
Chloroform.
Petroläther.
Phosphoroxychlorid.

BAUMANN und FRÄNKEL[2] führten den Dimethylgentisinalkohol, Darstellung wir bei den Reduktionen mit Natriumamalgam finden, qu in sein Chlorid, das p-Dimethoxybenzylchlorid, über,

$$C_6H_3\begin{cases}OCH_3 & (1)\\ OCH_3 & (4)\\ CH_2.OH & (5)\end{cases} + PCl_5 = C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\ OCH_3\\ CH_2Cl\end{cases} + POCl_3 + HCl,$$

indem sie in seine kalte Lösung in Benzol die berechnete Menge vo phorpentachlorid eintrugen. In kurzer Zeit ist die Einwirkung beend Benzollösung wird mit kaltem Wasser zur Beseitigung des Phosphorox gewaschen, hierauf mit dem gleichen Volum Äther verdünnt, zur En der letzten Reste von Säuren mit Sodalösung geschüttelt und bei temperatur verdunstet, worauf das Chlorid auskrystallisiert.

Nach GRÄBE[3] gieſst man 50 g vom Krystallwasser befreite o- benzoesäure $C_6H_5—CO—C_6H_4—COOH$ am besten in geschmolze stande in 300 ccm thiophenfreies Benzol, und erwärmt etwas, bis Säure gelöst hat. Dann läſst man abkühlen und fügt Phosphorpen in geringem Überschuſs, nämlich 48 statt 46 g zu. Es ist nicht n letztere zu pulvern. Die Reaktion beginnt schon in der Kälte und da erhitzt sich allmählich bis zum Sieden. (Er erwärmte dann noch ge

[1] *Cr.* 114. 123. — [2] *Z.* 20. 221. — [3] *Ann.* 291. 12.

e auf dem Wasserbade, stellte den Ballon in kaltes Wasser und leitete oniak mittels einer trichterförmig erweiterten Röhre ein, bis es nicht absorbiert wurde. Nach Zugabe von 200 g schwach ammoniakalischem er schwamm das Benzol obenauf, welches das Amid der Säure C_6H_5—-C_6H_4—CO—NH_2 gelöst enthielt.)

BAEYER[1] erwärmte 5 g Isatin mit 6—7 g Fünffachchlorphosphor und 10 g trockenem Benzol in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen. Beendigung der sehr lebhaften Einwirkung erstarrte das Ganze zu nen Krystallen von Isatinchlorid C_8H_4ClNO. Ausbeute 4 g anstatt 5,5 g.

Chloroform löst etwa 20% seines Gewichtes an Phosphorpentachlorid. EY und KÖNIGS[2] lösten z. B. Orthonitrobenzylalkohol in 10 Teilen kenem Chloroform, trugen dann allmählich unter Abkühlung die berechnete ge Phosphorpentachlorid ein und zersetzten das gebildete Phosphoroxyrid durch Zusatz von Wasser. Darauf wurde die Chloroformschicht abhben und nach dem Abdestillieren des Chloroforms das Orthonitrobenzylrid erhalten.

$$C_6H_4.NO_2.CH_2OH + PCl_5 = C_6H_4.NO_2.CH_2Cl + POCl_3 + HCl.$$

Zur Darstellung von Cinchotinchlorid $C_{19}H_{23}ClN_2$ aus Cinchotin $C_{19}H_{24}N_2O$ den nach KÖNIGS und HOERLIN[3] 1,3 Teil feingepulvertes Phosphorpentarid mit trockenem Chloroform übergossen und wird dazu allmählich eine ung von 1 Teil einfach salzsaurem Cinchotin in Chloroform hinzugegeben. erwärmt auf dem Wasserbade am Rückflufskühler, bis die anfangs ausiedenen festen Teile völlig ölig geworden sind, und bis eine Probe der h Alkali abgeschiedenen Base sich klar in wenig Äther löst. Nach dem lten und längerem Stehen verwandelt sich das Öl gröfstenteils in eine allinische Masse. Hierauf giefst man in den Kolben Eiswasser zur tzung der Chlorphosphorverbindungen, hebt die wässerige Lösung, welche salzsaure Cinchotinchlorid enthält, ab, fällt mit Ammoniak, extrahiert die mit Äther, und führt sie in das gut krystallisierende bromwasserstoff- Salz über.

BERKENHEIM[4] übergofs etwas mehr als die theoretische Menge von phorpentachlorid mit Petroläther und trug Menthol in kleinen Portionen sorgfältiger Eiskühlung ein, indem er nach jedesmaliger Zugabe das ören der Salzsäureentwickelung abwartete. Nach Entfernung des Petrols wurde das erhaltene Produkt destilliert, wobei aus 100 g Menthol einer bei 209—210° und 15 g einer bei 167—169° siedenden Fraktion ten wurden; erstere erwies sich als Menthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$, letztere als Menthen $C_{10}H_{18}$, welches seine Entstehung also der wasserentziehenden irkung des Pentachlorids auf Menthol $C_{10}H_{19}OH$ verdankt.

WALLACH[5] löste 45 g Fenchylalkohol in 80 g niedrig siedendem Petrolund trug nach und nach 60 g Phosphorpentachlorid in die Lösung ein. indet eine sehr lebhafte Reaktion statt, nach deren Beendigung die igkeit von den kleinen Mengen nicht verbrauchten Chlorphosphors ab-

[1] *B.* 12. 456. — [2] *B.* 18. 2402. — [3] *B.* 27. 2291. — [4] *B.* 25. 686.
[5] *Ann.* 263. 148.

gegossen, und durch Destillation aus dem Wasserbade im Vakuum von
äther und Phosphoroxychlorid möglichst befreit wird. Das Fenchylch
flüssig, und da es somit durch Krystallisation nicht zu reinigen ist
gesucht es durch Destillation mit Wasserdampf von den anhängende
phorverbindungen vollkommen zu befreien. In der That geht das
mit den Dämpfen über, und eine fraktionierte Destillation im luftver
Raume liefert es schliefslich ganz rein.

PECHMANN[1] befeuchtete in einem Fraktionierkolben mit angeschl
Vorlage 14 g rohe Cumalinsäure mit Phosphoroxychlorid und mischte
weise 22 g Phosphorpentachlorid dazu, während gleichzeitig auf dem
bade erwärmt wurde. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion w
Phosphoroxychlorid aus dem Ölbade, der Rückstand im luftver
Raume abdestilliert, und bei 80 mm Druck ging alles bei zirka 18
Es gelang aber nicht, das so erhaltene Chlorid der Cumalinsäure vo
Phosphorverbindungen zu befreien.

PSCHORR[2] trug im Anschluss an das Verfahren von FISCH
KURZEL[3] 50 g o-Nitrozimtsäure in kleinen Portionen abwechseln
Phosphorpentachlorid in 50 ccm Phosphoroxychlorid in der Weise i
Kolben ein, dafs erst nach erfolgter Lösung der Zusatz der betreffend
stanz wieder erneuert wurde. Die Masse erwärmt sich dabei schwa
es resultiert eine rotbraun gefärbte Lösung. Nach dem Abdestillie
Phosphoroxychlorids im Vakuum hinterbleibt das Säurechlorid als e
krystallinisch erstarrendes Öl, welches mit 300 ccm trockenem Benzol
nommen wird. Leitet man in diese Lösung trockenes Ammoniakgas,
neben Chlorammonium das o-Nitrozimtsäureamid in fast farblosen
stallen nieder.

VICTOR MEYER[4] suchte das Chlorid der symmetrischen Trinitro
säure zuerst durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säu
zustellen. Doch tritt dabei wegen der Schwerschmelzbarkeit des (
bisweilen Überhitzung und Zersetzung ein. Besser erhält man es dahe
man die Säure mit einem Gemisch von Phosphorpentachlorid und Ph
oxychlorid erwärmt, und die rückständige feste Masse mit Wasser au
und trocknet.

Dieses Chlorid ist so unempfindlich gegen Wasser, d
die Chlorbestimmung mit Sicherheit ergab, dafs das Chlorid wirklich
Es kann durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin gereinigt
Mit Methyl-Äthylalkohol u. s. w. gekocht liefert es, trotz seines Ve
gegen Wasser, leicht die entsprechenden Ester.

Auf Mekonsäure wirkt, wie HILSEBEIN[5] fand, Phosphorpentachlo
sehr träge ein, aber sofort erfolgt die Einwirkung auf Zugabe von P
oxychlorid. Nach seinen vielfachen Versuchen kam er schliefslich zu f
Art des Arbeitens.

80 g feingepulverte, vollkommen entwässerte Mekonsäure wer
417 g (5 Mol.) Phosphorpentachlorid in einer geräumigen, mit Rückflu
versehenen Retorte zusammengebracht. Auf Zusatz von etwa 250 g P

[1] *Ann.* 264. 282. — [2] *B.* 31. 1295. — [3] *B.* 16. 34. — [4] *B.* 27. 3154
[5] *J. pr. Ch.* 2. 32. 132.

hlorid erfolgt eine stürmische Reaktion unter Wärmeentwickelung. Es sichen Ströme von salzsaurem Gas, und der Retorteninhalt verflüssigt bis auf einen kleinen Teil, der später durch gelindes Erwärmen in Lösung acht wird. Bei fortgesetztem Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit allmählich welche Farbe nach etwa anderthalbstündiger Dauer mifsfarbig braun L Mit dem Farbumschlag sistiert man sogleich das Erhitzen. Alsdann illiert man das Phosphoroxychlorid ab, wobei man die Temperatur bis ° steigen läfst, und verwendet den weiter nicht gereinigten Rückstand. zeigte sich, dafs sich Chlormekonsäurechlorid gebildet hat, Chlor also auch den Kern getreten ist.

Wir sahen soeben, dafs Phosphorpentachlorid manche Säuren nicht ohne teres in das Chlorid überführt, sondern dafs man, um die Reaktion in ng zu bringen, Phosphoroxychlorid zufügen mufs. Aber es sind auch lle bekannt, in denen es dieses überhaupt nicht leistet. In ihnen vermag die Säuren nur ins Anhydrid statt ins Chlorid zu verwandeln. Eine derige Beobachtung machte z. B. PRINZ,[1] der, selbst wenn er auf Hemipinre einen bedeutenden Überschufs von Phosphorpentachlorid wirken liefs, ber nur Hemipinsäureanhydrid, und niemals das Chlorid bekam.

Als AUWERS und JACOB[2] die Butantetrakarbonsäure mit der vierfachen ige Phosphorpentachlorid verrieben, und nach beendigter Reaktion das phoroxychlorid abdestillierten, hinterblieb ein dicker Brei von Krystallen, sich als reines Anhydrid erwiesen. Auch dieses Anhydrid wird von phorpentachlorid selbst bei höherer Temperatur nicht angegriffen.

Die Gewinnung von Säurechloriden mittels Phosphorpentachlorid erst schliefslich noch dadurch eine Einschränkung, dafs neben der Karblgruppe vorhandene Atomkomplexe, wie Hydroxyle, gleichzeitig durch Reagenz angegriffen werden. Dahin gehören z. B. die Weinsäure, Salicylsäure u. s. w. Die Darstellung des Chlorids der Salicylsäure $[_4 < {COCl \atop OH}$ kann also auf diesem Wege nicht ausführbar sein. Eine sehr kwürdige Beobachtung ist es jedenfalls, dafs aber manche Disubstitutionslukte der Salicylsäure von der Formel

$$C_6H_2X_2(OH)(COOH)$$

(Benzolring: COOH oben, OH in ortho-Stellung, x und x unten)

h Phosphorpentachlorid übergehen in das zugehörige Chlorid

$$C_6H_2X_2(OH)(COCl),$$

(Benzolring: COCl oben, OH in ortho-Stellung, x und x unten)

dafs sich die Hydroxylgruppe mit Phosphorpenta- oder Phosphoroxyrid bei der Reaktion umsetzt. Hier wird also offenbar die Oxygruppe h die beiden anderen Gruppen geschützt. **Dieses ist vielleicht der**

[1] *J. pr. Ch.* 2. 24. 371. — [2] *B.* 27. 1125.

markanteste unter allen bisher bekannt gewordenen Fällen auf dem biete der Schutzwirkung durch benachbarte Gruppen. Die Ausführung Verfahrens[1] zur Gewinnung des Dichlorsalicylsäurechlorids gestaltet sich folgender Art.

20,7 kg Dichlorsalicylsäure werden fein verrieben mit 20,9 kg Phos pentachlorid gemischt, und die freiwillig eintretende Reaktion wird durch lindes Erwärmen zu Ende geführt. Man destilliert sodann das entstan Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck ab und krystallisiert den Rü stand aus Petroläther um, worauf man prismatische Krystalle des Dich salicylsäurechlorids von der Formel

COCl
OH
Cl Cl

erhält.

Auf dem gleichen Wege läfst sich die Dijodsalicylsäure[2] 1, 2, 3 chlorieren. Das Dijodsalicylsäurechlorid krystallisiert man hernach eben aus hochsiedendem Petroläther um.

Phosphorpentachlorid wirkt wie auf Karbonsäuren auch auf Sulfosä ein. In der gleichen Weise, wie es in den Karbonsäuren das Hydroxyl Karboxylgruppe durch Chlor ersetzt, ersetzt es sie auch in der Sulfogru

$$C_6H_5{-}SO_3Na + PCl_5 = C_6H_5{-}SO_2Cl + POCl_3 + NaCl.$$

Aber der Verlauf der Reaktion ist kein so glatter, und es scheint gut zu stets einen Überschufs von Phosphorpentachlorid anzuwenden.

Wie Otto und Rössing[3] gefunden haben, bildet sich nämlich, wenn zur Darstellung von Säurechloriden äquimolekulare Mengen Phosphorpe chlorid und sulfosaures Salz auf einander wirken läfst, neben z. B. Naphta sulfochlorid ein in Benzol unlöslicher Körper oft in beträchtlicher Menge, bei nochmaliger Behandlung mit Phosphorpentachlorid erst in Sulfosä chlorid verwandelt wird. Sie empfehlen deshalb zur Darstellung solc Chloranhydride auf jedes Molekül sulfosaures Salz $1\,^1/_2$ Mol. Phosphorpent chlorid zu verwenden, die Verbindungen im Kolben bis zur Vollendung d Reaktion gelinde zu erwärmen, nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt kaltes Wasser, das auf Sulfochloride nicht wirkt, einzutragen und das da unlösliche, nachdem es durch Auswaschen hinreichend gereinigt und an d Luft getrocknet worden ist, durch Umkrystallisieren aus Benzol, worin es si schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löst, zu reinigen.

Erdmann und Süvern[4] stellten die Chloride der α- und β-Naphtalinsulfosä

SO_2Cl SO_2Cl

folgender Art dar:

[1] *D. R.-P.* 89596. — [2] *D. R.-P.* 92357. — [3] *J. pr. Ch.* **2. 47.** 95.
[4] *Ann.* 275. 232.

Ein starkwandiger Rundkolben mit kurzem Halse von reichlich 5 Liter
alt wurde mit 2 kg grobgepulvertem Phosphorpentachlorid beschickt, und
unter starkem Umschütteln 2 kg bei 150° getrocknetes α-naphtalinsulfo-
res Natrium noch warm eingetragen. Der Kolbeninhalt erwärmte sich
k und wurde flüssig, aber in der Zeit von $1^1/_2$ Stunden kann die ganze
nge des Salzes eingetragen werden, ohne dafs eine so bedeutende Temperatur-
öhung eintritt, dafs das entstandene Phosphoroxychlorid zum Abdestillieren
me. Hernach erwärmt man auf dem Wasserbade, bis der Kolbeninhalt
nogen geworden ist, was nach kurzer Zeit eintritt, und destilliert nunmehr
einem Chlorcalciumbade unter vermindertem Druck bei 100° das Phos-
oroxychlorid ab. Sobald bei einem Minderdruck von 500 mm Quecksilber
Laufe von 3—4 Stunden 1100 g Phosphoroxychlorid überdestilliert
d, nimmt man den Kolben aus dem Bade, giefst den Inhalt in eine
zellanschale und läfst ihn hier unter Umrühren erkalten. Das Chlorid
starrt zu einer festen Masse, die fein zerrieben, mit Wasser unter guter
ühlung behandelt, und sodann abgesogen wird. Nunmehr schmilzt man
im Wasserbade, wobei sich noch vorhandenes Wasser an der Oberfläche
nmelt und entfernt wird. Das neuerdings zerriebene Chlorid trocknet man
er Schwefelsäure, löst es in Benzol, aus dem es auf Zusatz von Petroläther
eder auskrystallisiert. 2 kg α-naphtalinsulfosaures Natrium geben so
00 g Chlorid gleich 61% der Theorie, von der β-Verbindung ausgehend
rden sogar 73% Chlorid erzielt.

Schon das vorangehende ergiebt, dafs Sulfochloride hauptsächlich von
atriumsalzen ausgehend dargestellt werden. Und so kommt man auch zum
nthracen-β-monosulfochlorid, wenn man nach HEFFTER[1] 20 g fein ge-
lvertes und bei 160° getrocknetes Natriumsalz der zugehörigen Säure innig
t 15 g Phosphorpentachlorid verreibt und in einem Kolben mit soviel
osphoroxychlorid und Eisessig verrührt, dafs ein leichtbeweglicher Brei ent-
eht. Dann wird am Rückflufskühler auf dem Wasserbade eine Stunde er-
rmt, und nach dem Erkalten zur Zersetzung des Phosphoroxychlorids in
einen Portionen auf die zehnfache Menge stark umgerührter Eisstückchen
gossen, worauf sich das gegen Wasser sehr beständige Sulfochlorid in gelben
locken abscheidet, die man mit Wasser gut auswäscht, und getrocknet mehr-
ch aus Toluol umkrystallisiert.

Siehe auch die Darstellung der Sulfochloride mittels Sulfuryloxychlorids.

Sehr bemerkenswert erscheint, dafs manche Sulfokarboxylsäuren isomere
Dichloride geben. Dahin gehören die Dichloride der o-Sulfobenzoesäure
$C_6H_4<^{COOH}_{SO_3H}$. Man erhält diese isomeren Dichloride, die, weil man von dieser
Säure ausgehend zum Saccharin kommt, besonders genau untersucht sind,
wenn man 1 Molekül saures o-sulfobenzoesaures Kalium[2] mit 1 Molekül
Phosphorpentachlorid verreibt. Sogleich bilden sich unter heftiger Einwir-
kung zwei Dichloride $C_6H_4<^{COCl}_{SO_2Cl}$, Phosphoroxychlorid, Chlorkalium und Salz-
säure. Durch Umkrystallisieren des rohen Dichlorids aus Petroläther kann
man es dann weiter in die stabile und die labile Form zerlegen, worauf wir
hier nicht näher einzugehen haben.

[1] B. 28. 2259. — [2] B. 31. 1653.

Wir sehen immer mehr, dafs der Verlauf der Chloriddarstellung Sulfosäuren nicht so glatt wie bei den Karboxylsäuren vor sich ge daraus erklären sich die häufig von dem erwarteten Erfolge abwei Resultate, welche manche Forscher erhalten haben.

So kann nach CLAUS und KNYRIM[1] das Chlorid der α-Naphtol- säure nicht erhalten werden, sondern es bleibt, wenn man 1 Mole Natriumsalzes der Säure mit 1 Molekül Pentachlorid zur Reaktion ein Teil des sulfosauren Salzes unverändert, während ein anderer Dichlornaphtol übergeführt wird, was also etwa den Beobachtungen vo und RÖSSING entspricht.

Ganz ähnlich der α-Naphtol-β-sulfosäure verhält sich die β-N α-sulfosäure,[2] dagegen kam wiederum ZIELSTORFF[3] zum Chlorid der D disulfosäure, indem er deren Kaliumsalz bei 180° trocknete und es mit 2 Molekülen PCl_5 erwärmte. Nachdem das Reaktionsgemisch mit bis zur neutralen Reaktion gewaschen war, lieferte Umkrystallisie Chloroform das gesuchte Chlorid in reinem Zustande.

Wie sich aus dem vorangehenden ergiebt, sind also Sulfochloride gemeinen, im Gegensatz zu den meisten eigentlichen Säurechloriden, v grofser Beständigkeit auch gegenüber dem Wasser, so dafs man man ihnen anhaltend mit diesem, oder besser mit schwachen Alkalien, mufs, um sie überhaupt in die zugehörige Sulfosäure wieder zurückzu Auch lassen sie sich aus Äther, Benzol, Essigsäure, Schwefelkohl umkrystallisieren, was nochmals zusammenhängend erwähnt sei. S JÄKEL[5] z. B. das Tiophendisulfochlorid

$$C_4SH_2<^{SO_2Cl}_{SO_2Cl}$$

in Äther, aus dem es dann in Nadeln krystallisierte, und das Chl Thiosalicylsäure[6] krystallisiert aus Benzol nach Zugabe von Ligroin.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten der Sulfochloride bei weite hitzen, indem es ein Mittel abgiebt zu gechlorten Kohlenwasserstoffe gechlorten Pyridinen u. s. w. zu kommen.

BARBAGLIA und KEKULÉ[7] fanden bereits, dafs die Sulfochlorid Phosphorpentachlorid bei 200° glatt im Sinne der Gleichung

$$C_6H_5-SO_2Cl + PCl_5 = C_6H_5Cl + SOCl_2 + POCl_3$$

zerlegt werden. Von MICHAELIS[8] ist die Entstehung dieser Produkte i anderer Weise gedeutet worden. Man kann nun hiermit eine Weiterchl des der Säure zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs erreichen, un sonst kaum zugänglichen Körpern kommen. Denn nicht erst beim E sondern schon bei der Destillation zerfallen die Sulfochloride in diese und das so leicht zugängliche Toluolsulfochlorid[9] liefert so

$$C_6H_4<^{CH_3}_{SO_2Cl} = C_6H_4<^{CH_3}_{Cl} + SO_2$$

Chlortoluol. Die Reaktion erfordert aber eine Temperatur von 250°

[1] *B.* 18. 2926. — [2] *B.* 18. 3157. — [3] *Dissertation.* Greifswald 1890. [4] *B.* 24. *R.* 654. — [5] *B.* 19. 189. — [6] *D. R.-P.* 80713. — [7] *B.* 5. 8 [8] *B.* 5. 929. — [9] *D. R.-P.* 98030.

ȩ dessen treten Zersetzungen ein. Wenn man jedoch gleichzeitig einen om trockenen Chlorgases durchleitet, geht die Abspaltung der schwefligen ıre schon bei 150° vor sich, und weiter tritt gleichzeitig Chlorierung in der tenkette ein.

Beschleunigend wirkt bei dieser Chlorierungsmethode die Gegenwart von as Phosphorpentachlorid.

So ist es möglich gewesen, auf diesem Wege o- und p-Chlorbenzyliden-lorid bequemer zu gewinnen, als nach einer der bis dahin (1896) bekannten thoden. Man erhitzt hierzu o- oder p-Toluolsulfochlorid auf 150°, dann d ein trockener Chlorstrom durchgeleitet und die Temperatur zwischen 150° 200° gehalten. Das Gewicht vermindert sich erst etwas, weil schweflige re fortgeht, und man hört auf, wenn das ursprüngliche Gewicht wieder her-tellt ist. Da die SO_2-Abspaltung und die Chlorierung gleichzeitig vor h gehen, ist nie eine starke Gewichtsverminderung bemerkbar.

Nach beendigter Reaktion destilliert man, und fängt, wenn man vom Sulfochlorid ausging, dasjenige auf, was von 225° bis 235° übergeht.

Die Reaktion ist unter den angegebenen Bedingungen die folgende:

$$C_6H_4(CH_3)(SO_2Cl) + 4\,Cl = C_6H_4(CHCl_2)(Cl) + SO_2 + 2\,HCl.$$

t man p-Sulfochlorid angewendet, so destilliert man besser unter ver-ndertem Druck, und fängt bei 60 mm Druck und 155 bis 165° auf. s Produkt ist aber dann der Hauptsache nach p-Chlorbenzotrichlorid

$$C_6H_4(CH_3)(SO_2Cl) + 6\,Cl = C_6H_4(CCl_3)(Cl) + SO_2 + 3\,HCl.$$

Königs und Geigy[1] sind auf die Art zu bis dahin unbekannten ge-lorten Produkten gekommen, indem sie z. B. das Bariumsalz der Pyridin-lfosäure mit Phosphorpentachlorid auf 200° erhitzten. Die Reaktionsmasse rd in Eiswasser eingetragen und nach Zersetzung der Chlorphosphorver-ndungen mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat konnten sie ein i- und ein Trichlorpyridin isolieren.

Wir wollen nun zum Schlufs im Zusammenhange nochmals betrachten, e man etwa das durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid aus Säuren haltene Produkt reinigen bezw. zur Weiterverarbeitung vorbereiten wird.

Das Gemisch von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid, welches die aktion bei ihrem einfachsten Verlauf liefert, indem die gleichzeitig ent-hende Salzsäure gasförmig entweicht, trennt man, wenn das Säurechlorid

[1] *B.* 17. 1832.

unzersetzt flüchtig ist, durch fraktionierte Destillation, die man nöti im luftverdünnten Raume ausführt.

Sollte man einen Überschufs von Pentachlorid angewendet ha giebt man ein wenig Phosphor zu; hierdurch bildet sich aus ihm durc Phosphortrichlorid, das als eine bei 74° siedende Flüssigkeit nunmel abdestilliert werden kann.

Verträgt das Säurechlorid die Destillation nicht, so wird man e möglichst rein als Rückstand zu erhalten suchen.

So teilen KRAFFT und BÜRGER[1] mit, dafs, wenn man gleiche M der höheren Homologen der Essigsäure in fein zerriebenem Zusta Phosphorpentachlorid zusammenbringt, die alsbald beginnende Reaktio kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt und zur Verjag Phosphoroxychlorids im luftverdünnten Raume, zuletzt unter nur zirka Druck bis gegen 150° erhitzt, das in der Retorte zurückbleibende Ö soviel, als der Theorie nach von einem Säurechlorid C_nH_{2n-1}—O bilden mufs, wiegt. Sie stellten so Laurylchlorid $C_{12}H_{23}OCl$, Myristy $C_{14}H_{27}OCl$ u. s. w. dar, und die Produkte erwiesen sich unmittelbar r

GRÄBE und BUNGENER[2] erhielten bei der Darstellung des Chlo Phenylessigsäure, welches sie durch Destillation reinigen wollten, nu Ausbeute, obgleich die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors den E einer glatten Reaktion machte. Bei Wiederholung des Prozesses n sie gleiche Moleküle der Ausgangsmaterialien, sofort trat wieder Reaktion unter Erwärmen ein. Das erhaltene Produkt wurde aber je das Phosphoroxychlorid zu verjagen, nicht destilliert, sondern auf 110 erwärmt und ein trockener Kohlensäurestrom durchgeleitet, bis nicht überging. Hierauf blieb das Chlorid der Säure kaum gefärbt in der in sehr guter Ausbeute zurück.

Derartigen Rückstand wird man gut thun, mit absolutem Äth zunehmen, um etwa mitgebildetes Säureanhydrid zu lösen, dessen Ent Phosphorpentachlorid ebenfalls veranlassen kann, wie wir aus fo Gleichung, die sich wieder auf die Bernsteinsäure beziehen soll, n zeigen wollen

$$C_2H_4(CO_2H)_2 + PCl_5 = C_2H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>O + 2HCl + POCl_3.$$

Verträgt das entstehende Säurechlorid das Erwärmen überhaup so wird man zu einer der beiden folgenden Methoden sich entsc müssen, bei deren zweiter auf eine Trennung des Gemisches von chlorid und Phosphoroxychlorid überhaupt verzichtet wird.

Die erste Methode besteht darin, dafs man das durch Einwirk Phosphorpentachlorids erhaltene Reaktionsgemisch so lange mit trockenen äther versetzt, als sich die Trübung noch vermehrt. Nach kräftige schütteln, da Phosphoroxychlorid und Petroläther[3] sich nur schwer m setzt sich dann bei längerem Stehen das Säurechlorid am Boden man, wenn es nötig erscheint, noch weiter reinigt.

Die zweite Methode ergiebt sich aus folgendem. Zu den Cl welche wohl in der Kälte entstehen, aber beim Erwärmen sich zerset

[1] *B.* 17. 1378. — [2] *B.* 12. 1079. — [3] *B.* 8. 301.

das Chlorid der Biphenylmethylsäure, weil es bei steigender Temperatur sich in Biphenylenketon und Salzsäure zerfällt

$$\begin{array}{l} C_6H_4.COCl \\ | \\ C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \!\!> CO + HCl,$$

GRÄBE und RATENU[1] fanden. Reibt man nun gleiche Teile Biphenylthylsäure mit Phosphorpentachlorid zusammen, so verflüssigt sich das Gege rasch. Unterwirft man dasselbe aber der Destillation, so destilliert, ndem das Phosphoroxychlorid übergegangen ist, nur Biphenylketon orenon) über, und das ändert sich auch nicht bei Verminderung des ckes. Da es sich um die Gewinnung des Amids der Säure handelte, wurde halb das Gemenge von Phosphoroxychlorid und Biphenylmethylsäurechlorid Benzol gelöst und mit Ammoniak behandelt So wurden aus 30 g Säure g Amid erhalten.

Von weiteren allgemein brauchbaren Reaktionen des Phosphorpentarids mögen noch folgende angeführt sein. Es ersetzt also in Aldehyden Ketonen den Sauerstoff durch Cl_2; so liefert Aldehyd Äthylidenchlorid

$$CH_3{-}CHO + PCl_5 = CH_3{-}CHCl_2 + POCl_3.$$

Auch wirkt es lebhaft auf Säurecyanide ein. Bei der Behandlung von zoylcyanid mit PCl_5 entsteht nach CLAISEN[2] ein gelb gefärbtes Reaktionsdukt. Wird dies auf Eiswasser gegossen, so scheidet sich ein schweres ab, welches vom noch beigemengten Cyanid durch Waschen mit etwas ilauge befreit und durch Rektifizieren gereinigt wird. Es erweist sich als nyldichloracetonitril

$$C_6H_5{-}CO{-}CN + PCl_5 = C_6H_5{-}CCl_2{-}CN + POCl_3.$$

Von WALLACH[3] rührt die Beobachtung her, daſs das Pentachlorid, wenn einem Säureamid mehrere CO-Gruppen vorhanden sind, zuerst dasjenige erstoffatom durch 2 Atome Chlor ersetzt, welches sich am gleichen Kohlenfatom mit der NH_2-Gruppe befindet, daſs also z. B. dadurch

$$\begin{array}{l} COO{-}C_2H_5 \\ | \\ CO{-}NH_2 \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} COO{-}C_2H_5 \\ | \\ CCl_2{-}NH_2 \end{array} + POCl_3$$

amethan in Bichloramidoessigester übergeht. Aus 50 g Oxamethan wurden g Chlorprodukt erhalten, die durch Petroläther abgeschieden wurden.

Von Wichtigkeit ist diese Reaktion z. B. zur Aufklärung der Indigsynthese worden. Versucht man Isatin $C_6H_4<\substack{CO \\ NH}>CO$ (Pseudoisatin) zu reduzieren, so werden alle Reduktionsmittel sich ausschlieſslich auf die CO-Gruppe werfen, die unmittelbar mit dem Benzolrest verbunden ist. Dagegen gelang es BAEYER[4] schlieſslich, durch Behandeln des Isatins mit Phosphorpentachlorid und nachherige Reduktion auf diesem indirekten Wege auch die andere CO-

---

[1] *Ann.* 279. 263. — [2] *B.* 20. 3185.
[3] *B.* 8. 301. — [4] *B.* 11. 1296.

Gruppe zu desoxydieren, die mit dem NH in Verbindung steht. **Als Zw** produkt bildet sich jedenfalls das Imidchlorid des Isatins

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle CCl\,.$$

Wir sehen hier, dafs in Säurecyaniden und Säureamiden Phospho chlorid dazu dienen kann, das ursprünglich in der Karboxylgruppe gebundene Sauerstoffatom durch Chlor zu ersetzen, was es, so lange ihm die Hydroxylgruppe vorhanden ist, nicht vermag.

Auf Phenylglyoxylsäureester wirkt es so, dafs es ihn in Phenyl essigsäureester überführt,

$$C_6H_5{-}CO{-}COO{-}C_2H_5 + PCl_5 = C_6H_5{-}CCl_2{-}COO{-}C_2H_5 + POCl_3,$$

der durch fraktionierte Destillation rein erhalten wird.

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Äther der alipha und aromatischen Reihe ist genauer erst im Jahre 1895 von Auten[1] untersucht worden. Nach ihm zerfallen die aliphatischen Äther in chloride im Sinne folgender Gleichung

$$\frac{C_2H_5}{CH_3}\rangle O + PCl_5 = POCl_3 + C_2H_5Cl + CH_3Cl\,.$$

Nebenbei entsteht also, wie sonst bei Einwirkung von Phosphorpenta auf sauerstoffhaltige Körper Phosphoroxychlorid. Wirkt dagegen Ph pentachlorid auf die Äther der Benzol- und Naphtalinreihe u. s. w., so ent im Benzolkern chlorierte Phenoläther und kein Phosphoroxychlorid, s Phosphortrichlorid und Salzsäure. Beim Anisol ist also der Verlauf fol

$$\frac{C_6H_5}{CH_3}\rangle O + PCl_5 = \frac{C_6H_4Cl}{CH_3}\rangle O + PCl_3 + HCl\,.$$

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids erfolgt hierbei sehr leicht zwischen 30 und 70°. Trägt man Phosphorpentachlorid in Anisol i molekularen Mengen, so geht das erstere unter reichlicher Chlorwas entwickelung in Lösung. Beim Erhitzen der Mischung im Bade de zwischen 75 und 90° alles Phosphortrichlorid über. Giefst man je Rückstand in Wasser, so erhält man ein Öl, welches nach dem Trock 196° übergeht und p-Chloranisol, das bis dahin nicht dargestellt w Aus Phenetol erhält man p-Chlorphenetol $C_6H_4\langle{}^{O.C_2H_5\,(1)}_{Cl\quad(4)}$.

Paganini[2] fand, dafs die Einwirkung des Pentachlorids auch auf körper in charakteristischer Weise verläuft. Nach zweistündigem Er gleicher Moleküle p-Toluazophenol und PCl_5 z. B., auf dem Was resultierte eine orangerote Schmelze, die durch Behandeln mit Was den überschüssigen Phosphorchloriden befreit wurde. Eine Trennu beiden bei der Reaktion gebildeten Körper liefs sich so ausführe siedender Alkohol aus dem chlorierten Körper p-Toluolazochlorbenzol

$$C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{N}\quad N.C_6H_4Cl$$

[1] *Ar.* 233. 31. — [2] *B.* 24. 365.

zog, während der aus Aceton umkrystallisierte Rückstand sich als p-Toluolphenylphosphat $PO(OC_6H_4NNC_6H_4CH_3)_3$ erwies.

Auch kann man mittels Phosphorpentachlorid manchesmal Nitrogruppen en Chlor austauschen. So kamen ALTERBERG und WIDMANN[1] zu damals h unbekannten Chlornaphtalinen derart, daſs sie zuerst Naphtalin ierten, und die Nitrogruppe dann durch Erhitzen des Materials mit Phosrpentachlorid gegen Chlor austauschte. Heute wird man diesen Austausch er mittelst der SANDMEYER-GATTERMANNschen Reaktion zu bewirken hen, wenn ihr nicht Nebengruppen im Wege stehen, die vielleicht vom osphorpentachlorid unbeeinfluſst bleiben.

Phosphortrichlorid.

Phosphortrichlorid ist ebenfalls geeignet Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzen, also Alkohole in gechlorte Kohlenwasserstoffe, sowie Säuren in zugehörigen Chloride überzuführen. Für letztere gilt die Gleichung

$$3CH_3{-}COOH + PCl_3 = 3CH_3{-}COCl + PO_3H_3,$$

BÉCHAMP[2] zuerst mitteilte. Es wirkt nicht so heftig wie das Pentachlorid, fert aber als Nebenprodukt an Stelle des flüchtigen Phosphoroxychlorids phosphorige Säure als nicht-flüchtigen Rückstand, deren Trennung von wer oder nicht unzersetzt flüchtigen Säurechloriden Schwierigkeiten beten kann.

Andererseits liefert jedoch 1 Mol. Phosphortrichlorid 3 Mol. Säurechlorid, hrend 1 Mol. Phosphorpentachlorid nur 1 Mol. von diesem ergiebt, wie aus Gleichungen ersichtlich ist.

So ist die beste Darstellung des Acetylchlorids die, daſs man allmählich Teile Phosphortrichlorid zu 9 Teilen Eisessig giebt, hierauf gelinde bis zum streiben aller Salzsäure erwärmt, und nunmehr aus dem Wasserbade stilliert.

Salzsäure.

Salzsäure[3] kann in zweierlei Art zur Darstellung chlorhaltiger Körper rwendung finden, erstens durch Substitution und zweitens durch Addition.

---

[1] *B.* 10. 1841. — [2] *Cr.* 42. 224.

[3] Salzsaures Gas wird man nicht mehr aus Kochsalz und Schwefelsäure entckeln, sondern sich einer der folgenden Methoden bedienen, von denen Verfasser e erste und die vierte als die bequemsten betrachtet, und zu benutzen pflegt. Die ste rührt von HOFMANN (*B.* 1. 272) her. Man füllt für sie einen Kolben bis zu em Drittel seines Volumens mit roher Salzsäure und läſst dann durch einen Tropfchter konzentrierte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,848 zutropfen. Die anfängliche igung des Inhalts der Waschflasche zum Zurücksteigen in den Kolben erfordert wenig Aufmerksamkeit. Sie hält aber nicht lange an, und der von da ab sehr gelmäſsige Salzsäurestrom hört erst auf, wenn die Schwefelsäure das spez. Gew. 66 erreicht hat. Sie enthält dann nur 0,32 % Salzsäure. Ein groſser Kolben liefert r viel salzsaures Gas, dessen Neuentwickelung allemal auf erneutes Zutropfen von hwefelsäure beginnt, so daſs der frischgefüllte Apparat wochen- und monatelang r sofortigen Benutzung bereit ist.

Man kann auch die Salzsäure zu einer passend erwärmten Schwefelsäure von ° B also nur 1,711 spez. Gew. flieſsen lassen, was schon nicht mehr so bequem ist,

Die Substitutionsmethode dient hauptsächlich zur Gewinnung
Kohlenwasserstoffe aus den Alkoholen. Sie ist sicher die bequemst
für diesen Zweck. Falls sie versagt, wird man erst zur Anwen
Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid u. s. w. übergehen.

Läfst man die Salzsäure auf den Alkohol wirken, so wird die
so vor sich gehen, dafs der gechlorte Kohlenwasserstoff und Wasser

$$CH_3.OH + HCl = CH_3Cl + H_2O.$$

Nach GEUTHER[1] ist dieses z. B. der beste Weg zur Darstellung
äthyl. Alkohol, in welchen vorher salzsaures Gas geleitet worden
allmählich im Wasserbade erhitzt, wobei das gasförmig entweichende
durch etwa 20° warmes Wasser gewaschen, und alsdann durch Ch
getrocknet wird. Die beste Ausbeute giebt ein mit 2 Teilen W
dünnter und mit Chlorwasserstoff nahezu gesättigter Alkohol.

Der auffällig erscheinende Wasserzusatz zu den Alkoholen i
nötig, weil diese an und für sich nicht die zur möglichst quantitativ
führung der Reaktion notwendige Menge Salzsäure zu lösen verm
teilt MALBOT[2] mit, dafs, wenn man 1 Liter Amylalkohol mit salzsa
sättigt, sein Volum sich auf 1,7 Liter erhöht. Trotzdem genügt
Menge nicht zur völligen Überführung in Amylchlorid, und man
das halbe Volum des Alkohols an höchst konzentrierter Salzsäure
Durch Erhitzen dieses Gemisches auf 120—130° erhält man dann
siedendes, vom Alkohol freies Amylchlorid; steigert man die Tempe
150°, so bilden sich Nebenprodukte.

Von GROVES[3] rührt der sehr nützliche Zusatz von Zinkchlorid
Reaktion her (siehe auch im Kapitel „Kondensation“). Man
nach ihm 1 Teil geschmolzenes Chlorzink auf 1,5—2 Teile Alkohol
in das siedende Gemisch unter Verwendung eines Rückflufskühlers
ein. Anfangs wird das Gas absorbiert, bald aber entweicht, wenn
Methylalkohol ausgeht, ebenso schnell, als das Einleiten desselbe

---

und wohl mehr für die Technik, wenn Kammersäure, die diese Stärke
pflegt, zur Verfügung steht, in Betracht kommt.

Nach SOLVAY (*D. R.-P.* 54730) bekommt man auch einen regelmäfsi
von salzsaurem Gas, wenn man Salzsäure zu einer erwärmten konzentriert
von Chlorcalcium fliefsen läfst.

Schliefslich ist noch ein sehr bequemes Verfahren das, dafs man grob
stücke in einen Filtrierstutzen bringt, und auf diese konzentrierte Sch
tropfen läfst. Hier wird das Gas, das durch den Seitenstutzen abströ
sogleich völlig trocken entwickelt, und eine Füllung mit vielleicht 1 kg Sa
recht lange vor. Wenn auch BILTZ (*Zeitschr. physik. Chem.* 2. 965) sagt,
derartige Gasentwickelungen im KIPPschen Apparate ausführen soll, indem
Darlegung der Gründe nachzuweisen sucht, dafs alle anderen bisher für
vorgeschlagenen Apparate diesem bei weitem nachstehen, so ist doch de
wendung für die Reaktion zwischen Salmiak und Schwefelsäure nach des
Erfahrungen insofern nicht ungefährlich, als das in der Schwefelsäure gelöst
salzsaure Gas beim etwaigen Umschütteln des Apparates sich so plötzlich
dafs die konzentrierte Säure aus der oberen Öffnung des KIPPschen Appar
hinaus- und weit umhergeschleudert wird. Hierbei blieb einem jüngeren
nur dadurch das Augenlicht erhalten, dafs der im Abzuge stehende App
Schwefelsäure gegen dessen Decke schleuderte, wodurch der Praktikant Z
sich zurückzuziehen.

[1] *Z. Ch.* 1871. 147. — [2] *B. Par.* 3. 1. 604. — [3] *Ann.* 174. 372.

ı von Chlormethyl aus dem Kühler. Auch KRÜGER[1] empfiehlt , der nach SCHORLEMMER[2] nur der Übelstand anhaftet, daſs, h um hochmolekulare primäre Alkohole handelt, das Chlorzink ıng von H_2O aus ihrem Molekül Veranlassung giebt. Dadurch n ein Kohlenwasserstoff der Äthylenreihe, welcher sogleich mit der ı einem sekundären Chlorid zusammentritt, wodurch die Ausbeute lie Reindarstellung des gesuchten Produkts erschwert wird.

in anderen Körperklassen können auf diese Art alkoholische ıppen durch Chlor ersetzt werden; so liefert Glykolsäure Monoıre, und WERIGO und MELIKOFF[3] erhielten, als sie Glycerinsäure H.OH—COOH längere Zeit mit einem groſsen Überschuſs bei 0° ›alzsäure im Einschluſsrohr erhitzten, eine Chlormilchsäure CH_2Cl—OOH und Bichlorpropionsäure CH_2Cl—CHCl—COOH. Daraus dieser Ersatz stufenweise erfolgt, und die Anwendung von nur kül HCl würde vielleicht zu reiner Chlormilchsäure führen.

ınz besonderer Wichtigkeit war es vor dem Auffinden der SANDrERMANNschen Reaktion, daſs die Haloidsäuren auf die schwefel:overbindungen so einwirken, daſs halogenisierte Körper erhalten ie Umsetzung der schwefelsauren Diazobenzoesäure z. B. — die aus der salpetersauren gewinnt, indem man dieselbe, wie alle diese ən, in möglichst wenig kalter, verdünnter Schwefelsäure (gleiche ıche Schwefelsäure und Wasser) löst und die Lösung dann auf'end mit starkem Alkohol und Äther versetzt, wodurch sie alsbald :n abgeschieden wird — setzt sich mit Salzsäure nach folgender ım

$$C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}COOH\\ N=N.HSO_4\end{smallmatrix} + HCl = C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}COOH\\ Cl\end{smallmatrix} + N_2 + H_2SO_4.$$

Teil Diazosäure verwendet man, wie GRIESS[4] angiebt, 3—5 Teile . Nach beendigter Reaktion, die sich durch Kochen vollzieht, z. B. aus der schwefelsauren Diazobenzoesäure einen weiſsen von sofort nahezu ganz reiner Chlorbenzoesäure.

WALLACH und KÖLLIKER[5] ist, wenn man 10 Teile reines salzsaures nzol mit 100 Teilen Salzsäure (1,12 spez. Gewicht) am aufKühler kocht, nach wenigen Stunden alles Amidoazobenzol zer:t man jetzt einen Dampfstrom durch das Reaktionsprodukt, so esem etwas Trichlorhydrochinon über. Ausbeute sehr gering.

LOSANITSCH[6] kann man die Amidogruppe der aromatischen Amine ehung der Diazotierung durch Halogene ersetzen, indem man ein ›n Halogenwasserstoff und Salpetersäure auf sie wirken läſst. Die heint nach den mitgeteilten Resultaten nicht sehr empfehlenswert, ch bei Einwirkung von Königswasser auf Amine kaum anders zu t.

lcher Weise sich die Addition von Salzsäure an ungesättigte Körper rsehen wir aus folgendem, wobei es von ganz besonderer Wichtig-

·. *Ch.* 2. 14. 195. — [2] *B.* 7. 1792. — [3] *B.* 12. 178. — [4] *B.* 18. 960. 7. 396. — [6] *B.* 18. 39.

keit ist, dafs bei derartigen Additionen von Haloidsäuren das Haloid i
an das β-Kohlenstoffatom geht.

Die β-substituierten Säuren der aliphatischen Reihe, welche also
substituierende Chloratom nicht an demselben Kohlenstoffatom tragen,
welchem die Karboxylgruppe sich befindet, können wohl z. B. nur auf d
Wege der Addition von Salzsäure an die entsprechende ungesättigte S
erhalten werden. Man kommt also zur β-Chlorpropionsäure CH_2Cl-CH
COOH, durch Vereinigung der Akrylsäure mit Salzsäure[1]

$$CH_2=CH-COOH + HCl = CH_2Cl-CH_2-COOH.$$

Hinsichtlich der Art und Weise des Arbeitens wird man sich a
Seite 297 mitgeteilte halten.

Durch Addition von Salzsäure liefern auch Terpene chlorhaltige Prod
so teilte DEVILLE[2] bereits im Jahre 1843 mit, dafs Terpen mit Sal
zur Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$ zusammentrete, und WALLACH[3] giebt neue
an, dafs eine Lösung von Limonen in Eisessig momentan Chlorwasserst
(ebenso Brom- und Jodwasserstoffsäure) addiert und den Körper $C_{10}H_{18}$
abscheidet.

Schwefelchlorür.

Das Schwefelchlorür S_2Cl_2 ist zuerst von HEINTZ und dann von CA
für die Gewinnung von Dichlorhydrin, das ist also Dichlorisopropyl
aus Glycerin empfohlen und bis heute beibehalten worden. Sonst hat
in die neueste Zeit für chlorierende Zwecke wenig Verwendung gef
indem die Chlorverbindungen des Phosphor, im Gegensatz zu dem Ve
der entsprechenden Bromverbindungen, meist weit geeigneter für den
sind, bezw. dafür gelten. Wir werden aber aus den folgenden Mitteil
ersehen, dafs das Schwefelchlorür nach den verschiedensten Richtungen
zu wirken vermag, und das bisher ziemlich vernachlässigte Studium s
Einwirkung mag bei manchen Körperklassen noch zu sehr erfreulichen
sultaten führen.

Nach CLAUS[5] vollzieht sich diese Umsetzung nach folgender Gleich

$$CH_2.OH-CH.OH-CH_2OH + 2S_2Cl_2$$
$$= CH_2Cl-CH.OH-CH_2Cl + 2HCl + SO_2 + 3S.$$

In einen geräumigen, etwa 2 Liter haltenden Kolben, der mit
Kühlrohr verbunden ist, bringt man 800 g Glycerin vom Kochpunkte 19
— nach RÖSSING[6] soll man wasserfreies Glycerin vom Siedepunkte 17
177° nehmen — und trägt in dasselbe 2 kg Chlorschwefel ein,
unter fortwährendem starkem Umschütteln im Kochsalzbade erhitzt
Nach 7—8 Stunden ist die Reaktion beendet, und nun entfernt man
Kühlrohr und erhitzt noch eine Stunde zur Verjagung der schwefligen S
und der Salzsäure. Nach dem Erkalten setzt man der inzwischen
erstarrten Masse etwa das doppelte bis dreifache Volumen Äther zu,
und destilliert. Durch mehrfache Rektifikation erhält man schliefslich

[1] *Ann.* 163. 96. — [2] *Ann.* 71. 348. — [3] *Ann.* 236. 9. — [4] *Ann.* 122. 73.
[5] *Ann.* 168. 43. — [6] *B.* 19. 64.

)[0] siedenden Dichlorisopropylalkohol. MORLEY[1] giebt an, daſs die te des Verfahrens etwas über 50% der Theorie beträgt.
urch Einwirkung von Chlorschwefel auf Glykol erhält man Äthylen-drin, doch haften diesem schwefelhaltige Verunreinigungen an.

$$2\begin{array}{l}CH_2-OH\\ |\\ CH_2-OH\end{array} + 4SCl = 2\begin{array}{l}CH_2.Cl\\ |\\ CH_2-OH\end{array} + 2HCl + SO_2 + S_3.$$

ARIUS[2] hat schon vor langer Zeit angegeben, daſs seine Einwirkung auf saures Natrium zum Benzoylchlorid führt. In einem neueren Patent, it dieser Angabe nicht im Einklang steht, dient es dagegen zum Ein- von Chlor in den Ring der m-Oxybenzoesäure, ohne daſs sich deren d bilden soll.
)ie p-Chlor-m-oxybenzoesäure kann man nämlich diesem zufolge, be- r als durch direktes Chlorieren in Gegenwart von Eisenchlorür, mittels chwefel[3] herstellen. Zu diesem Zwecke werden vorteilhaft 13,8 kg ybenzoesäure in 30 kg Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff diert und unter Rühren durch einen Scheidetrichter nach und nach Schwefeldichlorid einflieſsen gelassen. Die Entwickelung von Chlorwasser- eginnt sofort und wird durch Erwärmen im Wasserbade zu Ende ge- Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert und die Chloroxybenzoe- durch Auskrystallisieren aus der doppelten Menge heiſsen Wassers in ben Nadeln rein erhalten. Diese Gelbfärbung rührt von Spuren von erbindungen her.
)ie Gefahr, daſs Schwefelchlorür schwefelhaltige Verbindungen erzeugt, iberhaupt nicht auſser acht gelassen werden. So erhält man nach den en von ANGELI und MAGNANI[4] bei seiner Einwirkung auf Acetylaceton efelte statt gechlorter Verbindungen, die sogar Endzweck der Reaktion[5] n können.

Schwefeltetrachlorid.

Nach ANGER und BEHAL[6] wirkt Schwefeltetrachlorid auf Eisessig nach Gleichung

$$SCl_4 + 2CH_3-COOH = 2CH_3-COCl + SO_2 + 2HCl$$

in, daſs er in Acetylchlorid übergeht. Man bringt zur Ausführung r Reaktion 2 Mol. Eisessig in einen Kolben und setzt ihnen 1 Mol. efel oder Chlorschwefel zu, worauf man unter Abkühlung in einer Kälte- hung Chlor einleitet, solange dieses absorbiert wird. Nachdem das Re- onsgemisch Zimmertemperatur angenommen hat, erwärmt man den Kolben, illiert unter Verwendung eines guten Kühlers und fängt das Destillat in r mit Eis gekühlten Vorlage auf. Ströme von entweichendem salzsaurem l schwefligsaurem Gas führen sonst zu viel Acetylchlorid mit sich fort. dann rektifiziert man die unterhalb 60° übergegangene Flüssigkeit, entzieht n Destillat durch Schütteln mit Quecksilber oder fein verteiltem Kupfer

[1] *B.* 13. 222. — [2] *Ann.* 106. 302. — [3] *D. R.-P.* 74493.
[4] *Gazz. chim.* 24. 1. 350. — [5] *D. R.-P.* 71425. — [6] *B. Par.* 3. 2. 144.

einen schwefelhaltigen Körper, und eine nochmalige Destillation lief
Acetylchlorid in einer Ausbeute von 500 g Chlorid aus 600 g Säu

Sulfurylchlorid.

Das Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 [1] führt bei der Einwirkung auf
Körperklassen zu gechlorten Produkten, aber auch hier liegt die G
dafs sich schwefelhaltige Produkte bilden, und aufserdem lassen die A
meist sehr zu wünschen übrig.

Allihn [2] liefs Sulfurylchlorid zu Acetessigester fliefsen. Die so
Flüssigkeit ging fast vollständig zwischen 193 und 195° über u
sich als Acetmonochloressigester, der nach der Gleichung

$$CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5 + SO_2Cl_2 = CH_3—CO—CHCl—COOC_2H_5 + S$$

entstanden war.

Roubleff [3] liefs zu 1 Mol. gut gekühltem Methylacetessigester
1 Mol. Sulfurylchlorid tröpfeln. Nach Zufügen des ersten Drittel
die Reaktion, die unter Entwickelung von salzsaurem und schwef
Gas so lange anhält, als die Zugabe des Sulfurylchlorids dauert.
endigung dieser erwärmt man auf dem Wasserbade, wäscht in ä
Verdünnung mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, trocknet die
Lösung mit Calciumchlorid, und kommt schliefslich durch fraktionierte
tion zum reinen Chlormethylacetessigester.

Während dieses so ziemlich alles ist, was von der Einwirkung
furylchlorids auf aliphatische Körper bekannt ist, ist die auf ar
Körper mehr untersucht. So erhielt schon Dubois [4] durch Erhi
Benzol mit ihm im Einschlufsrohr auf 150° Chlorbenzol,

$$C_6H_6 + SO_2Cl_2 = C_6H_5Cl + SO_2 + HCl,$$

und auf dem gleichen Wege aus Phenol Chlorphenol.

---

[1] Der merkwürdigen Kontaktwirkung eines organischen Körpers h
welcher die beste Gewinnungsmethode dieser Verbindung beruht, sei die
beschrieben. Behandelt man nämlich nach Schulze (*J. pr. Ch.* 2. 24. 168)
mit gasförmiger schwefliger Säure, so wird er anfangs oberflächlich feucht
fliefst, wie es schon Bineau beobachtete, darauf zu einer wasserhellen Flüs
noch bedeutende Mengen des Gases aufnimmt, und zwar bis 0,88 Teile von
des Kampfers bei 725 mm Luftdruck. In diese Flüssigkeit, die durch sch
Eis auf 0° gehalten wird, leitet man nunmehr trockenes Chlorgas, welches
sorbiert wird. Hat der Kampfer durch abwechselndes Behandeln mit bei
sein doppeltes Gewicht an Sulfurylchlorid sich zugesellt, dann vermag d
beide Gase gleichzeitig zu absorbieren, und die Aufnahme und chemische V
des Gemisches erfolgt leicht und auch bei raschem Strome vollständig, wenn
der Flüssigkeitssäule eine genügende und die verteilende Wirkung der Einlei
eine gute ist. Beim Abdestillieren erhält man ein Produkt, welches fast s
Kampfer enthält, doch gelingt es, bei Einhaltung möglichst niederer Temp
weilen schon bei der ersten Rektifikation — es siedet bei 68,4° — reines
chlorid zu erhalten. Seinen etwaigen Kampfergehalt verrät es beim Durc
mit Wasser durch zurückbleibende weifse Flocken. Die sehr voneinander a
den Angaben über das Sulfurylchlorid haben Pawlewski (*B.* 30. 765) zu eine
Untersuchung und genauen Feststellung seiner physikalischen Eigenschaften

[2] *B.* 11. 569. — [3] *Ann.* 259. 254. — [4] *Z. Ch.* 1866. 705.

27 Jahre später untersuchten TÖHL und EBERHARD[1] wiederum seine [W]irkung auf aromatische Kohlenwasserstoffe ausführlich. Auch sie erhielten sehr schlechte Ausbeuten an gechlorten Kohlenwasserstoffen. Als sie es [auf] Piperidin[2] wirken liefsen, bekamen sie nach der Gleichung

$$4C_5H_{11}N + SO_2Cl_2 = SO_2N(C_5H_{10})_2 + 2C_5H_{11}N.HCl$$

[Sulfurylp]iperidid nebst salzsaurem Piperidin.

REINHOLD[3] löste Resorcin in dem dreifachen Gewicht Äther und liefs [langs]am Sulfurylchlorid zutropfen. Durch fraktionierte Destillation des Re[aktio]nsgemisches kam er zum Monochlorresorcin in einer Menge, die etwa [der] des angewandten Resorcins gleich war.

$$C_6H_4<^{OH}_{OH} + SO_2Cl_2 = C_6H_3Cl<^{OH}_{OH} + SO_2 + HCl.$$

Ausführlich hat dann PERATONER[4] die chlorierende Wirkung des Sul[fur]ylchlorids auf Phenole untersucht. Beim Phenol, Resorcin, Phloroglucin [zeig]te sich, dafs nicht mehr Chloratome in den Kern treten, als freie Hydroxyle [vorh]anden sind, und dafs diese sich in die Parastellung begeben. Die [Chlo]rierung erfolgt mit und ohne Lösungsmittel ziemlich leicht und glatt, [und] um so energischer, je gröfser die Anzahl der Hydroxylgruppen ist. Da[geg]en konnten auf diesem Wege weder die Acetylester noch die Benzoylester [der] Phenole chloriert werden. Hydrochinon reagiert diesen Mitteilungen ent[spre]chend wegen der besetzten Parastelle nicht direkt mit Sulfurylchlorid. [Do]ch zeigte sich später, dafs sich, wenn man es in Äther[5] löst, ein Dichlor[hyd]rochinon bildet.

WENGHÖFFER[6] liefs zu einer abgewogenen Menge von Sulfurylchlorid [da]s äquivalente Quantum Anilin zufliefsen, das zur Mäfsigung der Ein[wir]kung mit dem sechsfachen Gewichte Äther verdünnt war. Das Reaktions[pro]dukt erstarrte, und es zeigte sich nach schwieriger Reinigung durch Um[kr]ystallisieren, dafs sich Trichloranilin nach der Gleichung

$$C_6H_5NH_2 + 3SO_2Cl_2 = C_6H_2Cl_3NH_2 + 3SO_2 + 3HCl$$

[ge]bildet hatte. Ausbeute nur 15% der Theorie.

Sulfuryloxychlorid.

HEUMANN und KÖCHLIN[7] geben an, dafs man mit dem Sulfuryloxychlorid [SO$_3$]HCl die Umwandlung von Sulfosäuren in Sulfochloride ganz gut bewerk[stell]igen könne. Dagegen soll es wenig für die Herstellung eigentlicher [Säu]rechloride geeignet sein. HEUMANN und KÖCHLIN arbeiteten folgender[mafsen]. Sie mischten z. B. 97 g paratoluolsulfosaures Natrium (1 Mol.) mit [1]35 g Sulfuryloxychlorid (1 Mol.) $SO_2<^{Cl}_{OH}$ und trugen das Gemisch in Wasser [ein], worauf sich 36,5 g Toluolsulfochlorid abschieden, sie blieben also weit [hin]ter der theoretischen Ausbeute zurück.

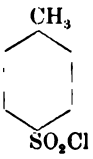
---

[1] *B.* 26. 2940. — [2] *B.* 27. 2012. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 17. 322.
[4] *B.* 27. *R.* 398. — [5] *B.* 28. *R.* 72. — [6] *J. pr. Ch.* 2. 16. 449.
[7] *B.* 15. 1166.

Die Verwertung, die hernach das Toluolsulfochlorid in der Tech funden hat, hat dann ausführliche Untersuchungen zu dessen m lohnender Darstellung zur Folge gehabt, die ergaben, dafs die Hr KÖCHLINsche Methode[1] in etwas abgeänderter Form die beste hier weil sie sich quantitativ ausgestalten läfst.

Zu Sulfochloriden des Toluols und der entsprechenden Kohlenwas können im allgemeinen 2 Methoden, eine direkte und eine indirekte, Entweder sulfiert man das Toluol u. s. w. und verwandelt die erh Sulfosäuren in Chloride, oder man bedient sich des Chlorids der Schwef um direkt vom Kohlenwasserstoff aus zu den Toluolsulfochloriden zu ge Die indirekte Methode ist umständlich, und die direkte übertrifft weitem an Brauchbarkeit, wenn sie in folgender Art zur Anwendung

Man läfst zu 400 kg auf 0° abgekühltes Sulfuryloxychlorid un ständigem Rühren langsam 100 kg Toluol fliefsen, wobei zu beachten i die Temperatur 45° nicht übersteigt. Nachdem alles Toluol eingetra wird das Gemisch noch während 12 Stunden unter Innehaltung der ange Temperatur beständig gerührt. Alsdann giefst man das Reaktionsprod Eis, wobei die Sulfochloride des Toluols sich flüssig abscheiden, die Dekantieren von der überstehenden Flüssigkeit getrennt werden. I diese Art gewonnene Gemisch von isomeren Chloriden stellt die the mögliche Menge dar, bezeugt also den quantitativen Verlauf der R Nach 12stündiger Abkühlung auf −20° entfernt man alsdann d stallisierbare Parachlorid



aus dem flüssigen Chlorid durch Absaugen des letzteren.

Das auf diese Weise erhaltene flüssige Chlorid, welches w Orthoverbindung ist,

CH3 SO2Cl (?)

beläuft sich auf 60% der theoretisch möglichen Menge an Chlorid Ausbeute, die früher[2] nie erreicht wurde.

Die ausgezeichnete Ausbeute wird hier dadurch erzielt, dafs das in einen grofsen Überschufs von Sulfuryloxychlorid, dessen untere Gr vierfache Gewichtsmenge ist, einfliefsen gelassen wird. Dadurch und d niedrige Reaktionstemperatur wird vermieden, dafs die bei der Bild Sulfochlorids nach folgenden Gleichungen:

$$C_7H_8 + SO_2{<}^{Cl}_{OH} = C_7H_7{-}SO_2Cl + H_2O$$

$$H_2O + SO_2{<}^{Cl}_{OH} = HCl + H_2SO_4$$

[1] *D. R.-P.* 98030. — [2] *B.* 12. 1848.

[...]ehende Schwefelsäure in statu nascendi sulfierend auf das Toluol ein-[...]a. Die kleine Menge bei dem Prozeſs gebildeter Schwefelsäure findet nämlich immer einer so groſsen Menge von Sulfuryloxychlorid gegen-[...], daſs sie praktisch verschwindet. Hier ist somit der groſse Überschuſs [...]ulfuryloxychlorid zugleich Verdünnungsmittel für dasselbe (siehe Seite 141).

Mit Hilfe des Sulfuryloxychlorids kann man also von aro-[...]ischen Kohlenwasserstoffen aus ohne alle Zwischenstufen zu [...]fosäurechloriden gelangen und zwar in quantitativer Ausbeute. [...]es da so undenkbar, daſs sich eine Arbeitsmethode finden [...]se, mit deren Hilfe man mittels Phosgen von diesen Kohlen-[...]serstoffen aus direkt zu Säurechloriden im Sinne folgender [...]ichung gelangt

$$C_6H_5-CH_3 + CO<{Cl \atop Cl} = C_6H_4<{COCl \atop CH_3} + HCl.$$

[...]f Seite 362 erfuhren wir, daſs das Phosgen bereits in einem [...]le eine entsprechende Verwendung findet, nämlich zur direkten [...]erführung tertiärer Basen in Säurechloride. Somit sind An-[...]tspunkte vorhanden. Auf die Bedeutung, welche die Durch-[...]rung dieser Reaktion für den Weiterausbau der aromatischen [...]emie haben würde, näher einzugehen, ist wohl überflüssig. [...]e auch Seite 225, sowie die Mitteilungen im Kapitel „Kondensation" [...]r Pentamethylbenzoesäure.

Thionylchlorid.

Das Thionylchlorid, dessen beste Darstellung MICHAELIS[1] beschrieben ist ebenfalls von HEUMANN und KÖCHLIN[2] auf sein Verhalten zu einigen [...]nischen Säuren geprüft worden. 10 g Buttersäure reagierten mit über-[...]ssigem Thionylchlorid sofort und gaben 6 g Butyrylchlorid; 10 g Benzoe-[...]e wurden damit am Rückfluſskühler gekocht und lieferten 10 g Benzoyl-[...]rid. Ausbeute also sehr gut.

Aber Thionylchlorid kann wie Schwefelchlorür (siehe Seite 381) den [...]tritt von Schwefel in die Verbindungen veranlassen, was also auch hier [...]bedenken ist. Löst man nämlich Anilin oder p-Toluidin in Benzol, fügt [...] gleiche Gewicht $SOCl_2$ hinzu, und erhitzt eine Stunde am Rückfluſs-[...]ler, so bildet sich nach der Gleichung

$$C_6H_5.NH_2 + SOCl_2 = C_6H_5NSO + 2HCl$$

[...]enylthionylamin, wie ebenfalls MICHAELIS[3] gefunden hat.

Bevor wir diesen Abschnitt über das Chlorieren schliesſsen, wollen wir [...]ch bemerken, daſs sich **Zinntetrachlorid** in Terpentinöl und in Schwefel-[...]hlenstoff löst. Wenn es bisher auch keine Verwendung als chlorierendes [...]ittel gefunden hat, so mag es gerade in derartigen Lösungen trotzdem sehr [...]am geeignet sein.

---

[1] *Ann.* 274. 185 und *B.* 28. 594. — [2] *B.* 16. 1627.
[3] *D. R.-P.* 59062.

Einführung von Chlor an die Stelle von Brom und Jod.

Das Chlor ist im stande, direkt die Stelle von Brom und Jod i
chen Verbindungen einzunehmen, indem es die anderen Halogene a
So kam RICHTER[1] zur β-Chlorpionsäure $CH_2Cl—CH_2—COOH$
Kochen von β-Jodpropionsäure $CH_2J—CH_2—COOH$ mit Chlorwasser
WEITZ[2] gelangte zum Tetrachlortiophen auf dem Wege, dafs e
Dibromtiophen einen starken Chlorstrom bis zur vollständigen Aust
des Broms leitete, wobei mit Eiswasser gekühlt ward, und herna
Reaktionsprodukt längere Zeit mit alkoholischem Kali kochte, um Ad
produkte zu zerstören. Schliefslich lieferte die fraktionierte Destillati
reine Tetrachlortiophen C_4Cl_4S.
Nach BILTZ[3] erhält man, wenn man Dijodacetylen oder Tetrajodi
mit Chlor behandelt, unter Verdrängung des Jods stets sofort Hex
äthan, ganz gleich, ob man einen Strom trockenen Chlorgases über di
Substanzen, oder durch ihre Lösung in Chloroform leitet.

Zumeist wird man sich für solche Zwecke aber besser des An
pentachlorids, des Chlorjods, des Quecksilberchlorids und des Silber
bedienen können. Von diesen Mitteln ist nach meinen Erfahrungen das
silber das geeignetste.

Von HENRY[4] rührt die Verwendung des Antimonpentachlori
Erwärmt man nämlich nach ihm gechlortes Äthylenbromid $CH_2Br—C$
damit, so erhält man Monobromdichloräthan $CH_2Br—CHCl_2$, und eben
Dibrommethan dadurch in Dichlormethan über.[5]

Auch folgende merkwürdige Beobachtung LINNEMANNS[6] sei an
Als er Chlorjod aus einem zu einer Spitze ausgezogenen Scheide
langsam unter Kühlung zur theoretischen Menge Isobutyljodid tropfte
das Reaktionsprodukt mit Wasser wusch, trocknete und fraktioniert dest
zeigte sich, dafs unter Umlagerung tertiäres Isobutylchlorid

$$(CH_3)_2 = CH—CH_2J + JCl = (CH_3)_2 = C—Cl + J_2,$$

entstanden war.

Quecksilberchlorid ist wohl das älteste für diesen Zweck ver
Mittel. Denn SCHLAGDENHAUFEN[7] teilt bereits mit, dafs Jodäthyl be
hitzen mit wässeriger oder ätherischer Lösung von Quecksilberchlo
Einschlufsrohr bei 100° vollständig in Chloräthyl umgewandelt wir
nach OPPENHEIM[8] scheint diese Einwirkung des Quecksilberchlorids
Jodverbindungen der Alkoholradikale allgemein stattzufinden.
LINNEMANN[9] fand, dafs, wenn man 1 Teil Jodbutyl mit 3
Quecksilberchlorid im Einschlufsrohr auf 125° zwei Stunden erhitzt
mit Wasser wäscht, und das durch Chlorcalcium entwässerte Produkt
niert destilliert, man ein Drittel vom Ausgangsmaterial an Chlorbutyl be

[1] *Z. Ch.* 1868. 451. — [2] *B.* 17. 795. — [3] *B.* 30. 1208. — [4] *Cr.* 97. 1
[5] *Ann. Ch. Ph.* 30. 271. — [6] *Ann.* 162. 19. — [7] *J. B.* 1856. 576.
[8] *Ann.* 141. 207. — [9] *Ann.* 161. 197.

:[1] erhielt beim Behandeln von Dichlorbromaceton $CHCl_2$—CO—
t einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid Trichloraceton
O—CH_2Cl.

kommt also weiter von bromierten und jodierten Körpern zu ge-
. der Art, daſs man sie in Lösung mit Chlorsilber längere Zeit unter
Schütteln behandelt. Unter Bildung von Brom- bezw. Jodsilber
Chlor an die Stelle dieser Halogene. Digeriert man z. B. nach
ınd ECKHARDT[2] die heiſse wässerige Lösung von Oxychinaldinjod-
mit der nötigen Menge frisch gefällten Chlorsilbers und engt die
jodfreie Flüssigkeit etwas ein, so erhält man gut ausgebildete
von Oxychinaldinchlormethylat.
le für derartige Zwecke ist das Chlorsilber besonders geeignet. Sehr
›indungen addieren doch mit besonderer Leichtigkeit Jodmethyl,
alsdann im Additionsprodukt das Jod durch Chlor ersetzen, was
züglich krystallisierenden Körpern führt, so erreicht man das durch
mit Chlorsilber mit allergröſster Leichtigkeit. In manchen Fällen
die Lösung von Chlorsilber in konzentrierter Salzsäure recht ver-
ein.

orangehenden finden wir nähere Angaben über:

d S. 333. 347.
. 377. 381.
i S. 334. 376.
rhydrin S. 381.
rid S. 341. 357.
loríd S. 375.
säure-
rid S. 363.
l S. 378.
ulfosäurechlorid
id S. 347. 362.
zoesäurechlorid
rid S. 333. 358.
thylsäurechlorid
karbonsäure-
l S. 369.
rid S. 347.
d S. 365.
nilid S. 349. 353.
luid S. 353.
sigester S. 382.
chlorid S. 341.
en S. 334.
S. 335.
l S. 376.
lchlorid S. 348.

Chlorbenzaldehyd S. 348. 359.
Chlorbenzoesäure S. 335. 379.
Chlorbenzol S. 334. 358. 359. 361. 382.
Chlorbenzotrichlorid S. 373.
Chlorbenzylidenchlorid (aus der Sulfosäure) S. 373.
Chlorbromtoluol S. 346.
Chlorbutyl S. 387.
Chloressigsäure S. 347. 379.
Chlorhydrin des Glycerins S. 380.
Chlorisatin S. 367.
Chlorkohlenoxyd S. 334.
Chlorkresol S. 330.
Chlormekonsäurechlorid S. 369.
Chlormilchsäure S. 379.
Chlornaphtalin S. 361.
Chlornaphtalinsulfosäure S. 355.
Chlornitrobenzol S. 345. 361.
Chlornitromethan S. 341.
Chlornitrophenol S. 336.
Chlornitrotoluol S. 347.
Chloroform S. 352.
Chloroxybenzoesäure S. 336. 346. 381.
Chlorphenetol S. 376.
Chlorphenol S. 333. 355. 382.

Chlorphtalimid $C_8H_4O_2.NCl$ *S. 341.*
Chlorphtalsäure S. 341.
Chlorpropionsäure S. 380. 386.
Chlorresorcin S. 383.
Chlortetraäthyldiamidotriphenylmethan S. 361.
Chlortoluidin S. 338.
Chlortoluol S. 339. 348. 361. 372.
Chlortolylisochinolin S. 364.
Chlorvaleriansäure S. 356.
Cinchotinchlorid S. 367.
Cumalinsäurechlorid S. 368.

Dichloracetanilid S. 353.
Dichloräthylamin $C_2H_5.NCl_2$ *S. 353.*
Dichloramidoessigester S. 375.
Dichloranthrachrysondisulfosäure S. 334.
Dichlorazobenzol S. 349.
Dichlorbenzaldehyd S. 351.
Dichlorbenzidin S. 354.
Dichlorbenzil S. 347.
Dichlorbenzoesäure S. 350. 354.
Dichlorbenzol S. 349.
Dichlorbromäthan S. 386.

[1] *n.* 161. 197. — [2] *B.* 22. 74.

Dichlordioxymethylcumarinsäureanhydrid S. 338.
Dichlorhydrochinon S. 383.
Dichlorisochinolin S. 363.
Dichlorisopropylalkohol S. 380.
Dichlorkresol S. 330.
Dichlormethan S. 386.
Dichlormethylamin $CH_3 . NCl_2$ *S. 353.*
Dichlornaphtochlorochinon S. 335.
Dichlornaphtol (aus der Sulfosäure) S. 372.
Dichlornaphtylamin S. 339.
Dichlornitranilin S. 340.
Dichloroxybenzoesäure S. 336.
Dichlorpropionsäure S. 379.
Dichlorpyridin (aus der Sulfosäure) S. 373.
Dichlorsalicylsäurechlorid S. 370.
Dichlorxeronsäureanhydrid S. 343.
Dichlorzimtsäure S. 342. 343.
Dijodsalicylsäurechlorid S. 370.
Dimethoxybenzylchlorid S. 366.
Dimethylamidobenzoylchlorid S. 362.
Diphenyldisulfosäurechlorid S. 372.

Essigsaures Chlor S. 357.

Fenchylchlorid S. 368.

Hemipinsäureanhydrid S. 369.
Hexachloräthan S. 386.
Hexachlorbenzol S. 338. 340. 343.
Hexachlorphenol S. 350.
Hexachlorxylol $C_6H_4(CCl_3)_2$ *S. 365.*

Isatinchlorid S. 367.
Isobutylchlorid S. 386.

Lävulinsäurechlorid S. 349.
Laurylchlorid S. 374.
Limonenchlorhydrat S. 380.

Menthylchlorid S. 367.
Methylchlorid S. 376.
Myristylchlorid S. 374.

Naphtalinchlorhydrin S. 356.
Naphtalindichlorhydrin S. 356.
Naphtalinsulfosäurechlorid S. 371.
Naphtalintetrachlorid S. 336.
Nitrobenzoylchlorid S. 345.
Nitrobenzylchlorid S. 367.
Nitrobenzylidenchlorid S. 333.
Nitrophenylchlormilchsäure S. 349.
Nitrozimtsäurechlorid S. 368.

Oxalylchlorid S. 366.
Oxychinaldinchlormethylat S. 387.

Pentachloraceton S. 332.
Pentachlorbenzalchlorid S. 351.
Pentachlorphenol S. 350.
Perchlorbenzol S. 346. 351.
Perchlordiphenyl S. 351.
Perchlormethan S. 351.
Phenyldichloracetonitril S. 375.
Phenyldichloräthan S. 378.
Phenyldichloressigester S. 376.
Phenylessigsäurechl S. 374.
Phenylthionylamin

Succinylchlorid S.
Sulfobenzoesäuredi S. 371.

Terpenchlorhydrat
Tetrachloranthrachi S. 350.
Tetrachlorbenzol S.
Tetrachlorbetorcinol
Tetrachlorkohlensto 344.
Tetrachlornitrobenz
Tetrachlorphenanth S. 350.
Tetrachlorphtalsäur 345.
Tetrachlorpyrrol S.
Tetrachlorpyrrolkar säure S. 338.
Tetrachlortetraketoh methylen S. 341.
Tetrachlorthiophen
Tetrachlorxylol S. 3
Thiophendisulfosäu chlorid S. 372.
Thiophosgen S. 33
Thiosalicylsäurechlo S. 372.
Toluolazochlorbenzol
Toluolsulfosäurechlo S. 372. 383.
Trichloraceton S. 3
Trichloracetyltrichlo methylkrotonsäure
Trichloräthan S. 3
Trichloranilin S. 3
Trichlornitranilin
Trichlorphenol S. 35
Trichlorphenomalsäu S. 352.
Trinitrobenzoylchlor S. 368.

Jodieren.

Allgemeinverhalten des Jods beim Jodieren.
Entfernen eines Überschusses von Jod.
Die Lösungs- und Oxydationsmittel.
Jodieren in Boraxlösung.
Jodieren mit Jod in statu nascendi.
Jodieren durch Addition.
Jodieren in Gegenwart von Jodüberträgern.
Weitere Jodierungsmittel.
Einführung von Jod an Stelle von Brom und Chlor.
Wiedergewinnung von Jod aus Rückständen.

Jodierungen werden wohl mit Jod in festem Zustande ausgeführt. Doch at es weit häufiger dazu in gelöster Form, und dann meist in Gegenart von oxydierenden Mitteln oder von Jodüberträgern.

Als Jodüberträger haben Verwendung gefunden:

Aluminiumjodid, Eisenchlorid, Eisenjodür, Phosphor.

Aufserdem jodiert man mit

hlorjod, Jodphosphonium, Jodsäure, Jodstickstoff, Jodwasserstoffsäure, unterjodiger Säure, sowie durch Austausch von Jod gegen Chlor und Brom.

Das Allgemeinverhalten des Jods bei Jodierungen.

Vorauszuschicken ist, dafs das Jod, obgleich es in seinem Allgemeinhalten dem Brom und Chlor so ähnlich ist, bei seiner Einwirkung auf iste organische Substanzen im Gegensatz zu diesen niemals direkt Subtutionsprodukte erzeugt. Hierauf hat KEKULÉ zuerst[1] ausführlich hinwiesen.

Der Grund ist darin zu suchen, dafs die bei der Substitution entstehende dwasserstoffsäure infolge ihrer geringen Beständigkeit sofort wieder den fall des Derivates bewirkt, bezw. dessen Entstehung überhaupt verhindert. KULÉ wies geradezu nach, dafs Jodessigsäure, mit einer konzentrierten sung von Jodwasserstoffsäure zusammengebracht, bereits in der Kälte unter dausscheidung wieder in Essigsäure übergeht

$$CH_2J—COOH + HJ = CH_3—COOH + J_2.$$

Daraus erklärt sich andererseits, dafs Basen sich direkt jodieren lassen, il sie sich mit der Jodwasserstoffsäure im Entstehungsmomente zu einem lz verbinden können, wodurch sie aus dem Prozesse eliminiert ist. So lieferte n Anilin bei der Jodierung direkt jodwasserstoffsaures Jodanilin

$$C_6H_5NH_2 + J_2 = C_6H_4JNH_2.HJ.$$

Aus dem gleichen Grunde können auch Salze, weil deren Base sogleich n Jodwasserstoff festzuhalten vermag, direkt jodierbar sein. Aber die Erlge sind bei unlöslichen Salzen ganz ungenügende, während es bei wasserslichen Salzen sich anders verhalten kann, wie wir später sehen werden. RNBAUM und REINHERZ[2] liefsen z. B. Jod auf trockenes benzoesaures und licylsaures Silber wirken, erhielten dabei wohl Jodbenzoesäure und Dijodlicylsäure, aber in ganz ungenügender Ausbeute. Auch hatte BIRNBAUM[3] shon früher beobachtet, dafs aus trockenem Silberacetat auf diesem Wege berhaupt keine Jodessigsäure erhalten wird. SCHALL[4] suspendierte 20 g öllig trockenes Phenolnatrium in 300 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff und gab allmählich 45 g trockenes Jod zu. Es hatte sich wohl reichlich Jodphenol gebildet, dessen Trennung aber von den zugleich entstandenen Verbindungen recht umständlich ist.

Zur Eliminierung des Einflusses der Jodwasserstoffsäure in Gegenwart nicht basischer Körper hat man deshalb bisher stets Oxydationsmittel zugegeben, die den Wasserstoff der ersteren sofort oxydieren, so dafs sie überhaupt nicht

[1] *Ann.* 131. 122. — [2] *B.* 15. 457. — [3] *Ann.* 152. 116. — [4] *B.* 16. 1897.

zur Wirkung kommen kann. Neuerdings hat aber CLASSEN[1] empfohl
Lösungen von Borax und ähnlichem, also in Gegenwart von Natrium
schwacher Säuren, zu arbeiten (siehe weiterhin), wo sich die Jodwas
säure sofort des Natriums bemächtigen kann, und diese neue sicher a
fähige Methode ist gewifs sehr der Beachtung wert.

Entfernen eines Überschusses von Jod.

Zum Entfernen eines Überschusses von zugesetztem Jod kann d
Jod so leicht lösende Jodkaliumlösung dienen. Auch kann man ihn
eines durchgeleiteten Dampfstromes abdestillieren oder die Lösung
Zugabe von schwefliger Säure

$$2J + H_2SO_3 + H_2O = 2HJ + H_2SO_4,$$

Natriumthiosulfat

$$2J + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6,$$

oder Alkalien

$$6J + 6NaOH = 5NaJ + 3H_2O + NaJO_3$$

entfärben, also ihn auf chemischem Wege unschädlich machen. Auch Q
silber nimmt ihn fort, wenn die Anwendung von Säure oder Alkalien
angebracht ist, auch beim Schütteln mit Quecksilber tritt nämlich i
der Bildung von Jodquecksilber die Entfärbung von durch Jod gef
Lösungen in kürzester Frist ein. PARTHEIL[2] entfärbte eine jodl
Lösung mit Hilfe von Schwefelwasserstoff

$$2J + H_2S = 2HJ + S$$

und verjagte dessen Überschufs mittels Kohlensäure.

Sollte Jodnatrium, welches sich bei einer Reaktion bildet, störend w
indem es Veranlassung zur Bildung einer unerwünschten Doppelverbi
giebt, so wird man so verfahren, wie wir es bei der Darstellung des
imidjods $C_8H_4O_2.NJ$ angegeben finden. Man giebt in solchen Fällen
zeitig mit dem Jod so viel Brom oder Chlor zu, dafs sich statt Jodn
Brom- bezw. Chlornatrium bilden, welche zu solchen Doppelverbind
nicht neigen werden.

Die für Jodierungen verwendeten Lösungs- und Oxydationsmitt

Als Lösungsmittel für das Jod bezw. die zu jodierenden Subs
haben Verwendung gefunden:

Aceton, Äther, Alkalische Flüssigkeiten, Alkohol.
Boraxlösung.
Eisessig.
Jodkaliumlösung.
Petroläther.
Schwefelkohlenstoff.
Wässerige Lösungen.

[1] *D. R.-P.* 86069. — [2] *B.* 24. 636.

Als Oxydationsmittel haben Verwendung gefunden:

Bleioxyd.
Jodsäure.
Quecksilberoxyd.
Salpetersäure.
Schwefelsäure.

Im folgenden werden wir nun die einzelnen Oxydationsmittel kennen **en**, wobei sich zugleich Gelegenheit zur Besprechung der für das Jod **gneten** Lösungsmitteln ergiebt. Daran soll sich dann die Darstellung von **arten** Verbindungen in neutralen und alkalischen Flüssigkeiten, sowie in **axlösung** reihen.

Bleioxyd.

Löst man Orcin in Äther (6 Teile) und fügt Jod (2 Teile) hinzu, schüttelt alles Jod gelöst ist, und trägt dann allmählich fein gepulverte Bleiglätte , so erfolgt eine heftige Reaktion, und man erhält nach STENHOUSE[1] **nojodorcin** $C_7H_7JO_2$. Versetzt man die Lösung von 10 Teilen Resorcin **l** 24 Teilen Jod in 60 Teilen Äther nach und nach mit 110 Teilen Blei**rd,** so erhält man Monojodresorcin.

Jodsäure.

Nachdem KEKULÉ den Unterschied im Verhalten des Jods vom Chlor d Brom gegenüber organischen Körpern erkannt hatte, erhitzte er z. B. g Benzol, 15 g Jod und 10 g Jodsäure im Einschlußrohr auf 200—240° ıd erhielt nunmehr nach der Gleichung

$$5\,C_6H_6 + HJO_3 + 2\,J_2 = 5\,C_6H_5J + 3\,H_2O$$

ıs erwartete Jodbenzol.

Bringt man nach CLERMONT und CHAUTARD[2] 200 g Aceton nebst **)0** g Jod und 40 g Jodsäure in einen Kolben und erhitzt nach 8tägigem **eben** 2—3 Stunden am Rückflusskühler, so fällt auf Wasserzusatz Jodaceton H_5JO, eine recht unbeständige Substanz, aus. Auch wollen sie nach dieser ethode[3] zufolge der Gleichung

$$5\,CH_3{-}CHO + J_4 + HJO_3 = 5\,CH_2J{-}CHO + 3\,H_2O$$

odaldehyd erhalten haben, nachdem das Gemisch acht Tage bis zum Ver**hwinden** des Jods gestanden hatte.

Mit Hilfe von Jod und Jodsäure ist auch LEDERER[4] von der Aceton**ikarbonsäure** unter Kohlensäureabspaltung zum Perjodaceton gelangt:

$$\begin{matrix} CH_2.COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.COOH \end{matrix} + 12\,J = \begin{matrix} CJ_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CJ_3 \end{matrix} + 2\,CO_2 + 6\,HJ.$$

Zu einem Gemenge von 10 Teilen Acetondikarbonsäure, in der 10fachen Menge Wasser gelöst, und 20 Teilen Jod werden unter stetem Durchrühren

---

[1] *Ann.* 171. 310. — [2] *Cr.* 100. 745. — [3] *Cr.* 102. 109. — [4] *D. R.-P.* 95440.

allmählich 8 Teile Jodsäure hinzufügt. Die Einwirkung, welche sich ra
und glatt vollzieht, erfolgt unter lebhafter Kohlensäureentwicklung. Um d
Verlauf der Reaktion beherrschen zu können, ist es zweckmäfsig, leicht
kühlen, da bei gesteigerter Temperatur das gebildete Perjodaceton unter J
abscheidung sich zersetzt. Der Zusatz von Jodsäure hat stets zu erfolg
wenn das hellgelbe Reaktionsgemenge sich orange zu färben beginnt. Sob
alles Jod verbraucht ist, ist die Einwirkung beendet. Das enstandene P
jodaceton wird dann sofort von der Lauge getrennt, gut ausgewaschen u
bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Durch entsprechende Verminderung der Jodmenge kann die Einwirk
von Jod auf die Acetondikarbonsäure so geleitet werden, dafs niedrig
Jodierungsstufen des Acetons entstehen.

Quecksilberoxyd.

HLASIWETZ und WESLLSKY[1] empfahlen bald nach KEKULÉs Mitteilun
an Stelle der Jodsäure die Verwendung eines leicht reduzierbaren Metalloxy
dessen Jodid unlöslich ist. Als solches sollte sich nach ihnen am besten
nassem Wege dargestelltes Quecksilberoxyd eignen, was auch die Zuk
bestätigte, indem dieses das beliebteste Oxydationsmittel geworden ist.

Man trägt z. B. in eine in einem Kolben befindliche alkoholische Phen
lösung Jod und Quecksilberoxyd unter fortwährendem Schwenken in klei
Portionen ein; vom Quecksilberoxyd immer nur so viel, dafs sich die bra
Flüssigkeit wieder entfärbt. Die Reaktion verläuft dabei schnell und unt
Erwärmen der Flüssigkeit, welches man durch Abkühlen mäfsigt. Wenn ma
die Materialien auch nach der Gleichung

$$2 C_6H_6O + HgO + J_4 = 2 C_6H_5JO + HgJ_2 + H_2O$$

verwendet, bildet sich doch immer etwas Dijodphenol, das man fast a
schliefslich erhält, wenn man die Körper im Verhältnis der Gleichung

$$2 C_6H_6O + 2 HgO + J_8 = 2 C_6H_4J_2O + HgJ_2 + 2 H_2O$$

aufeinander wirken läfst.

TÖHL[2] gab 25 g Jod, 250 ccm Petroläther, 20 g Durol und 11 g Queck
silberoxyd zusammen. Nach dreiwöchentlichem Stehen wusch er die Lösu
mit Natronlauge. Alsdann destillierte er den Petroläther ab, und auf de
Wege der fraktionierten Destillation kam er zum Joddurol (siehe Seite 401

CLASSEN[3] hält 50 g Carbazol mit 200 g gelbem Quecksilberoxyd u
200 g gepulvertem Jod in 2 Liter Alkohol 3 Stunden am Rückflusskühl
im Sieden. Die siedende Lösung wird heifs filtriert und das Filtrat i
2 Liter Wasser, in dem, um eine Ausscheidung von Quecksilberjodid zu ver
hindern, 200 g Jodkalium gelöst sind, eingegossen. Das sich sofort abscheidende
Dijodkarbazol $C_{12}H_7NJ_2$ wird abgesaugt und mit warmem Wasser gewaschen,
bis das Filtrat keine Jod- oder Quecksilberreaktion mehr zeigt. Es ist rein
aber amorph, läfst sich jedoch aus Alkohol oder Eisessig in Krystallen
erhalten.

---

[1] *C.* 1870. 63. — [2] *B.* 25. 1522. — [3] *D. R.-P.* 81929.

Salpetersäure.

YER und MIXTER[1] versetzten die Lösung von 10 g Oxanilid in 300 ccm dem Eisessig mit 24 g Jod und dann mit 25 g Salpetersäure vom Gew. 1,4, und kamen so zum p-Dijodoxanilid

$$\begin{matrix} CO-NH.C_6H_4J \\ | \\ CO-NH.C_6H_4J \end{matrix} .$$

Schwefelsäure.

Dafs auch Schwefelsäure von der Jodwasserstoffsäure in höherer Temperatur iert wird, folgt aus der Gewinnung der Tetrajodphtalsäure durch LTA,[2] der hierzu in folgender Weise verfährt.

10 kg Phtalsäureanhydrid werden in 60 kg rauchender Schwefelsäure 50 bis 60 % Anhydridgehalt oder der entsprechend gröfseren Menge schwächeren Säure gelöst, die Lösung auf 90—100° erwärmt, und und nach mit 40 kg Jod versetzt. Das Jod mufs vorsichtig eingetragen en, da die Reaktion heftig ist, und das entweichende Schwefeldioxyd es Schäumen der Masse verursacht. Nachdem alles Jod zugesetzt ist, ert man allmählich die Temperatur bis 180° und hält sie so lange bei, lie Gasentwicklung aufgehört hat.

Die Reaktionsgleichung ist folgende

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>O + 4J + 4SO_3 = C_6J_4<^{CO}_{CO}>O + 2SO_2 + 2H_2SO_4.$$

entstandene Tetrajodphtalsäureanhydrid sammelt sich in Form von eren Krystallen am Boden des Reaktionsgefäfses an. Nach dem Er- n wird die Flüssigkeit abgelassen und der Bodensatz durch Waschen schwefligsäurehaltigem Wasser von anhaftender Schwefelsäure und von m Jod befreit.

RUPP,[3] der diese Methode im Laboratorium angewandt hat, brachte n 5 g Terephtalsäure in einem geräumigen ERLENMEYERschen Kolben mit rauchender Schwefelsäure in Lösung. Diese rauchende Schwefelsäure t man sich so her, dafs man zu 100 Teilen der geschmolzenen Säure 80% Anhydridgehalt, wie sie der Handel liefert, 55 Teile konzentrierte refelsäure setzt. Stärker rauchende Säure verkohlt die Terephtalsäure reise. Die Lösung der Terephtalsäure wird sodann im Ölbade auf 100° tzt, und portionsweise mit 20 g feingepulvertem Jod versetzt, wobei fort- rend mit einem Glasstabe gerührt werden mufs, um ein Festbacken zu dern. Jeder Jodzusatz hat starkes Aufschäumen unter Entwickelung von wefliger Säure zur Folge:

$$C_6H_4(COOH)_2 + 4SO_3 + 4J = C_6J_4(COOH)_2 + 2H_2SO_4 + 2SO_2.$$

t alles Jod eingetragen, so wird im Verlaufe weiterer 4—5 Stunden die emperatur auf 175° gesteigert, bis schliefslich das Entweichen von schweflig-

[1] *Am. Ch.* 8. 352. — [2] *D. R.-P.* 50177. — [3] *B.* 29. 1629.

saurem Gas fast aufhört. Das erkaltete, durch Wasserzusatz abge
Reaktionsprodukt wird auf dem Wasserbade erhitzt, und mit ve
schwefliger Säure vom Rest Jod frei gewaschen. Die entstandene

$$C_6J_4(COOH)_2$$ (Ring: COOH oben und unten, je zwei J an den Seiten)

ist reich an niedriger jodierten Säuren. Die Reinigung erfolgt
Esterifikation.

RUPP[1] erhielt auf diesem Wege auch das Hexajodbenzol C_6J_6. Z
Darstellung löst man 3 g Benzoesäure in 30 g rauchender Schwe
erhitzt auf 120°, und trägt im Laufe einer halben Stunde portionswe
Jod ein. Nach 6 stündigem Erhitzen auf 180° giefst man in kalte

$$C_6H_5.COOH + 6J + 6SO_3 = C_6J_6 + 3SO_2 + 3H_2SO_4 + CO_2.$$

Das Hexajodbenzol befreit man von jodierten Benzoesäuren mittels
und krystallisiert es um.

Auf die oxydierende Wirkung der Schwefelsäure sind wohl auch
früheren Beobachtungen zurückzuführen.

HAMMERICH[2] übergofs Jod-m-xylol mit der dreifachen Menge
trierter Schwefelsäure und liefs das Gemisch unter öfterem Schütteln 6
stehen. Darauf wurde die überschüssige Schwefelsäure vom Bodensatz g
letzterer mit Wasser ausgewaschen, mit unterschwefligsaurem Natrium
und im Vakuum destilliert, was zur Gewinnung des Dijodxylols führ

Auch nach NEUMANN[3] ist die Schwefelsäure ein Überträger, da
ihrer Hilfe gelingt, von manchen monosubstituierten zu disubstituiert
derivaten zu kommen. Zu 50 g konzentrierter Schwefelsäure fügte
Jodbenzol und erwärmte das Gemenge unter öfterem Schütteln 2
auf 170°. Das beim Erkalten erstarrte Reaktionsgemisch wurde mit
gewaschen, und nach der nötigen Reinigung ergab sein Rückstan
reines Paradijodbenzol, dessen Entstehung die Gleichung

$$2C_6H_5J + H_2SO_4 = C_6H_4J_2 + C_6H_5SO_3H + H_2O$$

ausdrückt. Auch vom Jodtoluol und Jodphenol ausgehend wurden
stitutionsprodukte erhalten.

Nach TÖHL und ECKEL[4] wird Dijodmesitylen selbst bei woche
Stehen mit konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen. Durch ra
Schwefelsäure wird es dagegen leicht in Trijodmesitylen und Mesityl
säure umgewandelt.

$$3C_6H.(CH_3)_3.J_2 + H_2SO_4 = 2C_6.(CH_3)_3.J_3 + C_6H_2(CH_3)_3.SO_3H + H_2O$$

BILTZ[5] teilt mit, dafs wenn man 5 g Dijodacetylen in 30 g
löst, und in die Lösung 50 g Schwefelsäure langsam eintropft, die M

[1] *B.* 29. 1631. — [2] *B.* 23. 1635. — [3] *Ann.* 241. 37. — [4] *B.* 26. 1101
[5] *B.* 30. 1206.

bleibt. Fällt man nach 24 Stunden durch Eingiefsen in Wasser aus krystallisiert um, so erhält man 4 g Tetrajodäthylen. Also auch in der atischen Reihe ist diese Reaktion und zwar mit fast quantitativer Aus- anwendbar.

Jodieren in neutralen und alkalischen Lösungen.

Gar merkwürdig ist die Einwirkung alkoholischer Jodlösung auf die trale Lösung der Natriumsalze von Sulfinsäuren. Sie liefert mit ihnen Jodide der betreffenden Sulfosäuren. So erhält man, wie OTTO und GER[1] gefunden haben, entsprechend der Gleichung

$$C_6H_4{<}^{CH_3}_{SO_2Na} + J_2 = C_6H_4{<}^{CH_3}_{SO_2J} + NaJ$$

Parotoluolsulfosäurejodid, wenn man zu einer nicht zu konzentrierten ung von toluolsulfinsaurem Natrium unter Umrühren eine Lösung von in Weingeist setzt. Sofort wird letztere farblos, und es scheidet sich schön schwefelgelb gefärbter Körper aus, der das gesuchte Jodid ist. setzt nun weiter so lange Jodlösung hinzu, bis die Flüssigkeit dauernd lich gefärbt erscheint, und beseitigt den Überschuss des Jods zweckmäfsig h nachträglichen erneuten Zusatz von etwas toluolsulfinsaurem Salz. Dann iert man, und trocknet das Jodid auf verglühtem Porzellan. 10 g Sulfin- lieferten 9 g Jodid statt der theoretischen 16 g.

In gleicher Weise erhielten sie Benzolsulfosäurejodid aus benzolsulfin- rem Natrium.

Löst man 8,2 kg Eugenol[2] $C_6H_3{\lt}^{OH}_{OCH_3}{}_{CH_2-CH=CH_2}$ in 700 Liter Wasser r Zusatz von 2 kg Ätznatron und 2,7 kg Natriumkarbonat, und fügt n 12 bis 13 kg Jod und 18 kg Jodkalium in 60 Liter Wasser gelöst u, so scheidet sich reichlich das jodierte Eugenol ab. Da das Natrium- bonat nur den Zweck hat, die entstehende Jodwasserstoffsäure abzustumpfen, kann an seine Stelle auch Natriumacetat treten.

Vorzügliche Ausbeuten an jodierten Phenolen soll man nach dem Ver- ren von MESSINGER und VORTMANN[3] erhalten. Erwärmt man nach ihnen alkalische Phenollösung auf 50 bis 60° und fügt einen gehörigen Über- nfs von Jod hinzu (8 Atome Jod auf 1 Mol. Phenol in 4 Mol. Kalium- hroxyd gelöst), so fällt ein roter Niederschlag, der sich gröfstenteils in lilauge löst, worauf durch Fällung mit Säuren Trijodphenol $C_6H_3J_3O$ ge- nnen wird. Thymol geht hierbei in die Dijodverbindung $C_{10}H_{12}J_2O$ über.

Noch weit bessere Resultate erhält man aber einem späteren Patent[4] folge — nämlich krystallisierte Verbindungen an Stelle häufig amorpher örper — bei der Einwirkung von Jod und Alkali auf Phenole und deren Carbonsäuren, wenn man nicht mit überschüssigem Alkali, sondern mit einer ganz genau bestimmten Menge Ätzkali oder Karbonat in grofser Verdünnung arbeitet. So gestaltet sich die Gewinmung des Trijodkresols z. B. folgender Art: 1,52 kg o-Oxy-p-toluylsäure (m-Kresotinsäure) werden unter Zusatz von

[1] *B.* 24. 479. — [2] *D. R.-P.* 70058. — [3] *B.* 22. 2312. — [4] *D. R.-P.* 72996.

1,06 kg Natriumkarbonat in 1500 Liter Wasser gelöst und mit ei lösung von 5,08 kg Jod und 5,08 Jodkalium in 20 Liter Wasser versetzt. Nach 24 stündigem Stehen ist unter Kohlensäureabspalt neue Verbindung $C_6HJ_3—CH_3—OH$ abgeschieden und kann abfiltriert

Auch kann man nach dem Verfahren von MESSINGER und Vo unter bestimmten Bedingungen aus m-Kresol direkt rein kernsubs in der Hydroxylgruppe unveränderte Jodderivate erhalten. Man ko zum Trijodmetakresol, welches nach den vorher bekannten Verfahr nur aus Kresotinsäure darstellbar sein sollte, wenn man folgen arbeitet:

Zu der Lösung von 10,8 kg m-Kresol[1] in 36 kg Natronlauge vo und 500 Liter Wasser läfst man unter Umrühren die Lösung von Jod in 76,2 kg Jodkalium und 200 Liter Wasser zulaufen. Nach Zeit wird der abgeschiedene Niederschlag filtriert, etwas gewaschen u Alkohol umkrystallisiert. Es ist reines Trijod-m-kresol.

Der Ersatz des am Stickstoff sitzenden Wasserstoffatoms im Ph durch Jod über das Phtalimidnatrium gestaltet sich nicht ganz so wie der durch Chlor und Brom, den wir bereits kennen. Auch er einer möglichst neutralen wässerigen Lösung von Phtalimidnatrium aus Denn das Phtalimidjod zeigt eine grofse Neigung[2] sich mit Jodkali z schwarzgefärbten unbeständigen Doppelverbindung umzusetzen, und s dafür Sorge getragen werden, dafs das bei der Einwirkung auf das Pht natrium sich nach folgender Gleichung

$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}NNa + J_2 = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}NJ + NaJ$$

bildende Jodalkali entfernt wird. Man erreicht dieses, wie schon wurde, indem man die Reaktion in Gegenwart von Chlor oder Brom vo folgender Art:

In eine kalt gehaltene Lösung von 100 g Phtalimid in 32 g Ät und 7 Liter Wasser läfst man unter gutem Rühren eine Lösung vo Jod und 56 g Brom in 100 g Bromnatrium und $^1/_2$ Liter Wasser ein Das Jodphtalimid scheidet sich als weifser Niederschlag ab, welcher abg gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Statt J Brom getrennt anzuwenden, kann man auch Chlorjod oder Bromjod Phatalimid zur Einwirkung bringen.

Löst man zufolge eines Patentes[3] 1 Teil Pyrrol in 10 Teilen A giebt eine Lösung von 12 Teilen Jod in 240 Teilen Alkohol zu, läfst Gemisch einen Tag stehen, und setzt alsdann die vierfache Menge zu, so fällt Tetrajodpyrrol krystallisiert aus. Die Gleichung soll sein:

$$C_4H_4NH + 8J = C_4J_4NH + 4HJ.$$

Jedenfalls bildet sich hierbei auch eine Verbindung der freiwerdende wasserstoffsäure mit Pyrrol, und so wird sich der Verlauf dieser Re wenig glatt gestalten. Wir finden deshalb auch kurze Zeit darauf z winnung des Tetrajodpyrrols die Umsetzung von Tetrachlor- oder Tetra pyrrol mit Jodnatrium (siehe Seite 417) empfohlen.

[1] *D. R.-P.* 106504. — [2] *D. R.-P.* 102068. — [3] *D. R.-P.* 35130.

Jodieren in saurer Lösung.

ı findet auch, daſs jodierte Körper sich erst auf Säurezusatz zu den ıenden Lösungen bilden bezw. aus ihnen ausfallen. So stellt RIEDEL[1] dderivat des Phenacetins $C_{20}H_{25}N_2O_4J_3$ folgender Art dar. Er versetzt ung von 200 g Phenacetin in 2250 g Eisessig mit 450 g Salzsäure $/_0$ und 1500 g Wasser, und sodann mit einer Lösung von 340 g 350 g Jodkalium und 650 g Wasser. Hierauf scheidet sich der neue infolge der Anwesenheit der Salzsäure, ohne welche er überhaupt steht, sogleich in braunroten Krystallen in einer Ausbeute von 580 g ab.

Jodieren in Gegenwart von Boraxlösung.

ASSEN[2] hat ein Tetrajodderivat des Phenolphtaleins in folgender Art , deren Besonderheit vornehmlich darin besteht, daſs die Gegenwart iem Alkali vermieden wird.

reicht hat er dieses so, daſs nicht in Gegenwart von Kalihydrat, ıydrat oder Ammoniak jodiert wird, sondern daſs das in wässerigen en von borsauren Salzen, worauf wir schon Seite 390 hinwiesen, Bi- , Phosphaten oder Pyrophosphaten gelöste Phenolphtalein mit freiem Jodkalilösung, oder mit Jodkali und jodsauren Salzen unter Anwendung as Jod freimachenden Mittels, in Berührung gebracht wird.

ır diesen Zweck verwendbare Salze müssen mit dem zu jodierenden l somit ein lösliches Alkalisalz bilden. Jedoch findet trotzdem die ng bei dieser Operation nicht in saurer Lösung statt, da die in oben- ten Salzen enthaltenen Säuren, durch die Einwirkung des aus dem Jod enden Jodwasserstoffs in Freiheit gesetzt, eine nachweisbar saure ın der Flüssigkeit nicht hervorrufen. Besonderen Vorteil bietet hierbei, as entstehende Jodderivat weit leichter zu reinigen ist, als bei seiner lung in alkalischer Lösung.

LASSEN[2] löst z. B. 20 g Phenolphtalein in 3,5—4 Liter Wasser, ı 400 g Borax gelöst enthält, in der Wärme, und setzt dazu in der : eine Lösung von 90 g Jod in 100 g Jodkalium und 500 ccm Wasser. tritt bei noch alkalischer Reaktion der Flüssigkeit, welche von dem :hufs der an sich alkalisch reagierenden borsauren oder biborsauren herrührt, die blaue Lösungsfarbe des Tetrajodphtaleins auf, welche bei em Zusatz von Jod in Gelb umschlägt, wobei sich gleichzeitig der Jod- r abzuscheiden beginnt. Die Reaktion ist beendet, wenn die Flüssigkeit od die Jodfarbe behält. Das abfiltrierte Reaktionsprodukt wird im ıfstrom von etwa anhaftendem Jod befreit, und ist sofort rein.

Anwendung von Jod in statu nascendi.

Um mit Jod in statu nascendi zu arbeiten, verfährt man etwa so, daſs Jodkalium und jodsaures Kalium in Wasser löst, den zu jodierenden

[1] *D. R.-P.* 58409. — [2] *D. R.-P.* 86069 und *B.* 28. 1605.

Körper zugiebt, und nunmehr ansäuert, oder dafs man das Jod a
kaliumlösung mittels Chlorkalk frei macht.

Wir erfuhren im vorangehenden, dafs KEKULÉ Jodbenzol dur
wirkung von Jod und Jodsäure auf Benzol im Einschlufsrohr herstellt
Gewinnung jodierter Phenole verfuhr er hernach in folgender bequemere
dafs er Jod und Jodsäure in sehr verdünnter Kalilauge löste und
jodierenden Körper z. B. Phenol zugab, worauf er unter stetigem Um
die nötige Menge Salzsäure zufügte. Durch Vermehrung der mole
Mengen von Jod und Jodsäure kann man dabei zu höher jodierten K
gelangen.

KEHRMANN und MASCIONI[1] versetzten eine bei 50° gesättigte
von Oxynaphtochinon in Eisessig mit der nötigen Menge verdünnter Sc
säure und dann unter Umschütteln portionsweise mit der gemischten wä
Lösung von Jodnatrium und Natriumjodat. Das anfangs ausgeschiede
verschwindet fast momentan, und das Jodoxynaphtochinon

scheidet sich als braungelbes sandiges Pulver aus. Der Rest fällt auf V
zusatz.

Wir lernten Seite 396 ein Verfahren zur Gewinnung von Trijod-m
kennen, welches auf der Einwirkung einer Jodjodkaliumlösung auf in
lauge gelöstem Kresol beruht.

An Stelle des Jodjodkaliums[2] können nun auch Jodverbindun
Gegenwart solcher Substanzen verwendet werden, die geeignet sind, d
in Freiheit zu setzen, was z. B. folgender Art zu erreichen ist. In
Natronlauge von 40° B, die mit etwa 500—600 Liter Wasser verdünn
trägt man 76,2 kg Jod ein und fügt hierauf zur Reaktionsmasse unter
die 10,8 kg m-Kresol und 132 kg Natronlauge von 40°B. Man
nun weiter so lange mit verdünnter Schwefelsäure, bis die anfangs verschwi
Gelbfärbung der Lösung bestehen bleibt. Nach einigem Rühren wird
gewaschen u. s. w. Auch hier wird so reines Trijod-m-kresol erhalten.
hat also zur Herstellung der Verbindung auf 1 Mol. Kresol 3 Mol.
lauge sowie 6 Atome Jod zu verwenden.

Während in diesem Verfahren das in der Natronlauge gelös
durch Säure in Freiheit gesetzt wird, kann man es aus einer Jod
lösung auch mittels Chlorkalklösung freimachen. So löst DEGENER[3] F
unter Zusatz von etwas überschüssigem Alkali in ziemlich viel Wass
dann Jodkalium im Überschufs zu, d. h. mehr, als die nunmehr hinzuzu
Chlorkalklösung zersetzen würde. Durch Zusatz der letzteren färbt

[1] *B.* 28. 346. — [2] *D. R.-P.* 106504. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 20. 326.

...igkeit unter Ausscheidung von Kalkhydrat bei Mangel an freiem Alkali ... bis braun. Sobald aller Chlorkalk eingetragen ist, fügt man vor...ig unter Rühren Salzsäure hinzu, bis der ausgeschiedene Kalk wieder ... ist. Hat man hierbei durch richtige Abmessung des Alkalizusatzes ...gehörige Verdünnung möglichst alle Erwärmung vermieden, so erhält man ... weiße flockige Fällung von reinem Trijodresorcin $C_6HJ_3(OH)_2$.

Der Prozeß der Jodübertragung scheint nach DEGENER nach folgender ...chung vor sich zu gehen, in welche das von vornherein zur Abstumpfung ... Jodwasserstoffsäure zugesetzte Alkali nicht mit aufgenommen ist

$$6\,CaOCl_2 + 12\,KJ + 2\,C_6H_4(OH)_2 + 12\,HCl$$
$$= 6\,HJ + 6\,CaCl_2 + 12\,KCl + 6\,H_2O + 2\,C_6HJ_3(OH)_2.$$

...würde nach ihm so bei Anwendung neutralen Chlorkalks erfolgen. Da ... Lösung desselben sich aber bekanntlich nach einiger Zeit unter Bildung ... Sauerstoff und chloriger Säure partiell zersetzt, so wird bei Anwendung ...r Chlorkalklösung ein schmutzig-rotes, schwer zu reinigendes Trijod...rcin erhalten. Die Gleichung könnte in solchem Falle etwa diese Form ...ehmen:

$$5\,CaOCl_2 + 2\,HClO_2 + 12\,KJ + 2\,C_6H_4(OH)_2 + 12\,HCl$$
$$= 6\,HJ + 5\,CaCl_2 + 12\,KCl + 6\,H_2O + 2\,C_6HJ_3(OH)_2 + 2\,HCl + O_2.$$

Der dabei entstehende Sauerstoff wirkt vermutlich in statu nascendi ...dierend auf das Resorcin, und dem Oxydationsprodukt lagert sich das ...chzeitig freigewordene Jod an.

Aus diesen theoretischen Betrachtungen ergiebt sich also, daß man wo...glich aus im Dunkeln aufbewahrt gewesenem trockenem Chlorkalk her...stellte frische Lösungen benutzen muß, um hier Nebenreaktionen zu vermeiden.

CLAUS[1] erhitzt 40 g o-Oxychinolinanasulfosäure, welche 1 Mol. Krystall...sser enthält, und 12 g Kaliumkarbonat in einem geräumigen Kolben mit ...0—400 ccm Wasser. Zu der erhaltenen gelben Lösung werden 27,5 g ...kalium in konzentrierter wässeriger Lösung gegeben und nun in 4 bis ...Portionen 46,8 g eines 25% aktives Chlor enthaltenden Chlorkalks unter ...ütteln und ununterbrochenem Kochen der über freier Flamme siedenden ...sigkeit eingetragen. Nachdem das Kochen sodann noch 15—20 Minuten ...gesetzt ist, bringt man den Brei in eine in einer Kältemischung stehende ...ale. Hier wird nun die eigentliche Jodierung bei guter Weiterkühlung ...r tüchtigem Rühren durch Zulaufenlassen von zuerst 100 ccm Salzsäure ... spez. Gew. 1,025 und hernach noch 45 ccm rauchender Salzsäure aus...führt. Die angewandte Menge Säure genügt zur Bindung des Kalis und ...alks des Breies mit Ausnahme derjenigen Menge, die der in Reaktion ge...chten Sulfonsäuremenge entspricht, aus deren jodiertem Salz der Brei ...ließlich besteht. Durch Filtration vom flüssigen befreit, zersetzt man ihn ...rch Salzsäure, worauf die Metajodoxychinolinsulfosäure in nahezu quanti...tiver Ausbeute erhalten wird.

Bekanntlich liefern sehr viele namentlich wasserlösliche Körper der ali...tischen Reihe Jodoform, wenn man zu ihrer Lösung Jodjodkaliumlösung

[1] *D. R.-P.* 72942.

und hernach Natronlauge setzt. Zur Darstellung von Jodoform löst ma am besten[1] 50 Teile Jodkalium, 6 Teile Aceton und 2 Teile Ätzn 2 Liter Wasser, und fügt so lange von einer Natriumhypochloritlö als noch eine Vermehrung des Niederschlages wahrnehmbar ist. Di Menge der Alkalisalze in der Lösung beeinträchtigt die Bildung des Jo in keiner Weise.

Nach Robineau und Rollin[2] soll alkalische Natriumhypochlo aus Jodoform Tetrajodkohlenstoff bilden, wenn ihr Jodkalium zugese die Ausbeute läfst aber alles zu wünschen übrig.

Wir erfuhren Seite 396, wie nach dem Verfahren von Vortm Messinger nebst seinen Verbesserungen jodierte Phenole erhalten w

Sehr merkwürdig ist, dafs eine geringe Abänderung dieses Ve dahin führt, dafs die Jodierung nicht nur im Kern statthat, sondern si auf den Hydroxylwasserstoff des betreffenden Phenols erstreckt.

Diese Abänderung besteht darin, dafs man das Jod in statu zur Wirkung bringt.

Man erhält z. B. Jodthymoljodid[3]

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\OH\end{cases} + 4J = C_6H_2J\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\OJ\end{cases} + 2HJ,$$

indem man zu einer wässerigen Lösung von Jod in Jodalkalien eine a Lösung des Phenols bei 10—30° fliefsen läfst, und zu dieser al Lösung Jod frei machende Mittel wie Chlor, Chlorkalk, Natriumhy setzt. In derselben Weise lassen sich auch Jodsalicylsäurejodid[4] C_6H_3J und ähnliche Verbindungen gewinnen.

Jodierung mittels Addition von Jod an ungesättigte Verbindu

Von der Addition des Jods an ungesättigte Verbindungen we allgemeinen Regeln gelten, die wir Seite 297 bereits über derartige A mitgeteilt haben.

Die älteste Beobachtung auf diesem Gebiete rührt wohl von Fara der zuerst Äthylenjodid durch Stehen von Äthylen mit Jod im So erhielt:

$$CH_2=CH_2 + J_2 = CH_2J—CH_2J.$$

An dreifache Bindungen gelingt es nur 2 Atome Jod direk zubringen.

Erhitzt man z. B. Propargylsäure[6] $CH\equiv C—COOH$ mit der mol Menge Jod selbst in Chloroformlösung 6 Stunden auf 100°, so bekom doch nur Dijodakrylsäure $CHJ=CJ—COOH$.

[1] *B. Par.* 51. 4. — [2] *B.* 27. *R.* 397.
[3] *D. R.-P.* 49739. — [4] *D. R.-P.* 52833.
[5] *Poggend. Ann.* 5. 325. — [6] *B.* 24. 4120.

Die Addition gleicher Moleküle Phenylpropiolsäure und Jod verläuft Anwendung besonderer Hilfsmittel sehr langsam

$$C_6H_5-C\equiv C-COOH + J_2 = C_6H_5-CJ=CJ-COOH.$$

t man nämlich beide selbst unter Zuhilfenahme von Sonnenlicht einen at in Schwefelkohlenstofflösung stehen, so ist die Vereinigung noch keine ständige. Die in der Zeit entstandene Dijodzimtsäure[1] scheidet sich in stallen am Boden ab. Später[2] fanden dann LIEBERMANN und SACHSE,[2] wasserfreies Eisenjodür diese Addition aufserordentlich begünstigt. Dieses es sich von mehreren versuchsweise benutzten Substanzen als das vorafteste, obgleich es seinerseits in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich ist. Etwa 10% desselben vom Gewichte der verwendeten Phenylpropiolsäure chnet, der kalten Schwefelkohlenstofflösung zugefügt, genügten, um von g Phenylpropiolsäure ausgehend in 24 Stunden 3,5 g Dijodzimtsäure zu lten, während nach 10 Tagen die Umsetzung so gut wie quantitativ war. Mit Hilfe dieses Jodüberträgers ist es ihnen gelungen, auch an die Stearol-e und Behenolsäure, welche dreifach gebundenen Kohlenstoff enthalten, zu addieren. Dabei nehmen die Jodlösungen in Schwefelkohlenstoff oder roform öfter eine braune statt der roten Farbe, die man sonst an ihnen öhnt ist, an.

Aber selbst in Gegenwart dieses Verstärkungsmittels widerstanden die tsäure, Erukasäure, Piperinsäure u. s. w., alles Säuren mit doppelt gedenem Kohlenstoff, der Addition. Sie gelang jedoch leicht und schnell, z. B. unter Verzicht auf jedes Lösungsmittel Behenolsäure mit molekularen mengen und etwas Eisenjodür $^1/_2$—1 Stunde auf 100° erhitzt wurde. nylpropiolsäure erforderte nach diesem Verfahren behandelt eine Temtur von 140—145°.

Joddurol, dessen zeitraubende Darstellung auf nassem Wege schon e 392 erwähnt ist, erhält man ebenfalls in kürzester Frist, wenn man ol mit Jod unter allmählichem Eintragen von Quecksilberoxyd, bis das ogen verbraucht ist, zusammenschmilzt.[3]

FISCHER erwärmte Tolan,[4] welches in Chloroform oder Schwefelkohlenflösung von Jod nicht angegriffen wird, mit trockenem Jod bis zum Schmelzkt desselben. Es findet lebhafte Wechselwirkung statt, und die Schmelze arrt beim Abkühlen krystallinisch. Aus ihr zieht kaltes Chloroform unändertes Tolan und Jod aus, während der Rückstand sich nach dem Umstallisieren als Tolanjodid $C_{14}H_{10}J_2$ erweist.

Ein Zusatz von Eisenjodür oder Quecksilberoxyd würde also den neueren fahrungen zufolge derartige Einwirkungen gewifs sehr begünstigen.

Sehr genau hat BILTZ[5] die Verhältnisse der Darstellung des Dijodacetylens d Tetrajodäthylens nebst denen des Dijodäthylens untersucht, und diese eheals schwer erhältlichen Körper in beliebigen Mengen leicht zugänglich gemacht, wobei er das inzwischen Handelsware gewordene Calciumkarbid in sgezeichneter Weise als Ausgangsmaterial benutzte. Sehen wir uns die Entwickelungsgeschichte der Darstellung dieser Körper näher an, sie wird in vieler Beziehung Anregung geben können.

---

[1] B. 24. 2588. — [2] B. 24. 4113. — [3] B. 25. 1523.
[4] Ann. 211. 233. — [5] B. 24. 1201.

Dijodacetylen hat zuerst BEREND[1] unter Händen gehabt. Er erh
durch Einwirkung einer ätherischen Jodlösung auf Acetylensilber, sah es
für ein Dijodadditionsprodukt des Acetylens an. Daſs die Substan
wasserstofffrei ist, erkannte v. BAEYER[2] und erklärte sie für das Dijodac
Das von BEREND dargestellte Präparat schmolz bei 74°, war gelb
und zeichnete sich durch seinen auſserordentlich widerlichen Geruc
BILTZ fand dann, daſs ein so gewonnenes Präparat durchaus nicht einh
ist, sondern wechselnde Mengen — bis zu 30 % — von Tetrajodä
enthält.

Tetrajodäthylen erhielten zuerst HOMOLKA und STOLZ[3] in geringe
beute bei der Einwirkung von wässeriger Jod-Jodkaliumlösung auf Ac
kupfer als gelbe, geruchlose Krystalle vom Schmelzpunkt 165°; fern
wannen sie es bei dem Versuch, Jodpropargylsäure aus der Kupferverbi
des propargylsauren Kaliums darzustellen. Auch dies Präparat ist nic
gewesen, da der reine Körper um 22° höher schmilzt. Rein wurde
jodäthylen zuerst von MAQUENNE und TAINE[4] durch Addition von J
das BERENDsche Dijodacetylen in Schwefelkohlenstofflösung erhalten.

Ein Gemisch von Dijodacetylen und Tetrajodäthylen erhielt MAQU
als er zu einem Gemisch von Bariumkarbid, Jod und Benzol Wasser
lieſs. Die Ausbeute an diesem Gemisch betrug etwa 20 %, auf d
gewandte Jod berechnet; der Rest des Jods wurde an Barium gebund

Durch folgende Modifikation dieses Verfahrens, wobei er das B
karbid durch das jetzt leicht erhältliche Calciumkarbid ersetzte, gel
BILTZ, die Ausbeute auf etwa 85—90 % zu erhöhen.

50 g Jod wurden unter Erwärmen in einer konzentrierten wäs
Lösung von 25 g Jodkalium gröſstenteils gelöst; die Lösung wurde in
dickwandigen Becherglase, einem sogen. Filtrierstutzen, auf etwa 0° abg
Unter andauerndem Umrühren mit einer Turbine wurde nun grobgepu
Calciumkarbid in kleinen Portionen zugesetzt. Alsbald machte sich
Schleimhäute heftig reizender, auſserordentlich stechender Geruch bem
— ein Zeichen, daſs die Bildung von Dijodacetylen begonnen hatte.
geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_2Ca + 4J = C_2J_2 + CaJ_2$$
$$C_2Ca + 6J = C_2J_4 + CaJ_2.$$

Nach kaum einer Viertelstunde war die Flüssigkeit entfärbt, al
freies Jod mehr vorhanden. Wie aus den Gleichungen hervorgeht, i
reichliche Menge Jod durch den Verlauf der Reaktion selbst am C
gebunden; gröſsere Mengen sind dadurch verloren gegangen, daſs e
des Calciumkarbids mit Wasser sich zu Calciumhydroxyd und Acetyle
gesetzt, und das Calciumhydroxyd sich mit dem freien Jod zu Ca
jodid und Calciumjodat verbunden hat.

Um das an den Kalk gebundene Jod der Reaktion zugängli
machen, wurde eine warme Lösung von 35 g Kaliumjodat in 150 g
und nach dem Abkühlen mit Eis eine kleine Menge roher Salzsäu
gefügt, so daſs schwach saure Reaktion eintrat und die Masse sich

[1] *Ann.* 135. 257. — [2] *B.* 18. 2275. — [3] *B.* 18. 2283.
[4] *Apothek.-Zeitg.* 8. 613. — [5] *B. Par.* 3. 7. 777; 9. 643.

s in Freiheit gesetztes Jod gelbbräunlich färbte. Jetzt wurde wieder s Calciumkarbid eingetragen; wenn Entfärbung eingetreten war, wieder s Salzsäure, dann wieder Calciumkarbid und so fort, bis auf weiteren tz von Salzsäure nur noch eine minimale Gelbfärbung sich zeigte. Die tion ist in vier bis fünf Stunden beendigt.

In dieser Weise ist es möglich, fast alles Jod zu der gewünschten Rem zu verwenden. Die Masse wird zum Schlufs schwach angesäuert, auf n grofsen Saugtrichter scharf abgesogen und zur Entfernung der Wassermit wenig kaltem Alkohol gewaschen. Aus dem Filtrierrückstand wird Jodkohlenstoffgemisch mit kochendem Äther ausgezogen; nach dem Ablieren des Äthers hinterbleibt eine grau-gelbliche Masse. Das Abdestiln des Äthers ist auf einem Wasserbade bei gelinder Temperatur auszum, weil das Reaktionsprodukt bei stärkerem und zu langem Erwärmen ung zu momentaner Zersetzung zeigt. Bei Verwendung der angegebenen gen erhält man 84 g Ausbeute.

Das so erhaltene Gemisch von Dijodacetylen und Tetrajodacetylen trennt am besten so, dafs man 50 g Rohprodukt mit etwa 250 g Wasser aus n grofsen Fraktionierkolben, an den ein langer Kühler nebst Vorlage setzt sind, aus einem Wasserbade unter ca. 100 mm Druck destilliert. s die Druckverminderung tritt während der Destillation leicht eine sponexplosionsartige Zersetzung des Dijodacetylens unter Verkohlung und licher Jodabscheidung ein. Das Dijodid verflüchtigt sich aber unter n Bedingungen leicht mit den Wasserdämpfen, während das Tetrajodid tändig zurückbleibt.

Will man Tetrajodäthylen nach der angegebenen Methode, ohne erst das dacetylen zu isolieren, darstellen, so kocht man das abgesogene Reaktionsukt statt mit Äther mit Toluol aus, filtriert und trägt in die siedende ng so lange Jod ein, bis die Flüssigkeit eben einen geringen Überschufs n enthält. Das im Rohprodukt enthaltene Dijodacetylen addiert unter n Bedingungen momentan ein weiteres Molekül Jod, worauf beim Ern das Tetrajodäthylen auskrystallisiert.

Läfst man Dijodacetylen mit Jod in Schwefelkohlenstofflösung stehen, so dert die Addition mehrere Tage.

Zur Darstellung von Dijodäthylen CHJ=JHC verfährt BILTZ[1] so, dafs n einen grofsen ERLENMEYERschen Kolben 100 g fein zerriebenes Jod t, und dieses mit 200 g absolutem Alkohol übergiefst. Bis über die rfläche des Alkohols reicht ein Glasrohr, welches durch einen dichtiefsenden Stopfen geführt ist, der aber erst fest aufgesetzt wird, nachdem Acetylengas alle Luft aus dem Kolben verdrängt hat. In dem Mafse, nunmehr das Acetylengas absorbiert wird, strömt es aus dem Entwickeler h, und nach 3—4 Tagen hört die Absorption auf. Jetzt giefst man den lbeninhalt in Wasser, entfernt den Überschufs des Jodes durch Natronlauge, d erhält nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol etwa 85 g Dijodäthylen.

Auch Einwirkung von Jod auf die Silber- oder Kupferverbindung ancher Körper führt zum Ziele.

---

[1] *B.* 30. 1207.

LIEBERMANN[1] schüttelte trockenes Allylensilber mit ätherischer lösung, solange noch Entfärbung eintrat, setzte dann die gleiche Jod nochmals zu, und liefs das ganze in einer verschlossenen Flasche 8 stehen. Nach Entfernen des noch vorhandenen Jods durch Schüttel ein wenig Kalilauge wurde der Äther abdestilliert, dessen Rückstand jodpropylen $C_3H_3J_3$ (vielleicht auch Trijodpropan $C_3H_5J_3$) erstarrte. Com und KLEEBERG[2] erhielten durch Einwirkung von trockenem Jod gel Chloroform auf im gleichen Mittel aufgeschwemmtes Formanilidsilbe Jodformanilid HCO—JN—C_6H_5.

v. BAEYER[3] fügte zu der noch feuchten Kupferverbindung des P gylsäureesters eine Lösung von Jod in Jodkalium, solange die Fart Jods schnell verschwand. Der entstandene Niederschlag wurde durc pressen von Wasser befreit und nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol zw mal mit Äther ausgezogen. Dieser hinterliefs nach dem Verdunsten de propargylsäureester J—C≡C—COO.C_2H_5.

Weiter addieren alle Alkaloide direkt Jod (ebenso Chlorjod sie nächsten Kapitel), wenn man Lösungen der Salze der Alkaloide mit d sprechenden Menge von Jod in Jodkalium gelöst, versetzt; JÖRGENSEN[4] sogar Tarkoninheptajodid $C_{12}H_{12}NO_3J_7$. Auch Tetrammoniumbasen diese Eigenschaft, wie das Tetrathylammoniumtrijodid MARQUARTS[5] b EINHORN[6] fällte das von ihm in Lösung erhaltene Anhydroecgonin Jodwasserstoff gelöstem Jod geradezu quantitativ als Perjodid.[7]

Auch den Metallverbindungen der Säureamide ist diese Addition keit eigen. So gewannen TAFEL und ENOCH[8] Acetamidquecksilb $(CH_3CONH)_2HgJ_2$ und ähnliche Verbindungen. Ein Gleiches gilt v Imiden, denn wenn man in eine erwärmte Lösung von 20 Teilen Succi in 100 Teilen Eisessig eine solche von 25 Teilen Jod und 16 Teile kalium in 30 Teilen Wasser einfliefsen läfst, scheidet sich das Jodder

$$\left(\begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>\!NH\right)_4 J_3JK \quad \text{aus.}$$

Jodieren in Gegenwart von Jodüberträgern (?).

Als Jodüberträger haben folgende Verwendung gefunden:

Aluminiumjodid.
Eisenchlorid, Eisenjodür.
Phosphor.

[1] *Ann.* 135. 273. — [2] *Ann. Ch.* 12. 500. — [3] *B.* 18. 2274.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 1. 433. — [5] *J. pr. Ch.* 2. 2. 433. — [6] *B.* 20. 1221.
[7] Es mag an dieser Stelle noch mitgeteilt werden, dafs Alkaloide auch V stoffpolysulfid addieren. Versetzt man z. B. nach SCHMIDT (*Ar.* 25. 149 und 2 eine mäfsig warme alkoholische Lösung von Berberinchlorhydrat oder -sul gelbem Schwefelammonium, so scheiden sich alsbald braune Krystalle eines Be polysulfids $(C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2S_6$ aus, und Strychnin liefert unter denselben Beding $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2H_2S_6$.
[8] *B.* 23. 1552. — [9] *D. R.-P.* 74017.

Von ihnen hat nur der Phosphor grofse Wichtigkeit erlangt. Ihre im ältnis zu Brom- und Chlorüberträgern so geringe Zahl zeigt, dafs bisher diesem Gebiete wenig erreicht worden ist. Vielleicht steht hier noch her Erfolg in Aussicht, wenn auch im grofsen ganzen beim Jodieren Überträgern die Oxydationsmittel für die Jodwasserstoffsäure überlegen werden.

Ja es ist die Frage, ob die Jodüberträger Überträger des Jods in dem e, wie es Brom- oder Chlorüberträger giebt, überhaupt sein können. Sie sen doch im Gegensatze zu letzteren nicht nur durch ihre Gegenwart die titution erleichtern, sondern insofern mit in die Reaktion eingreifen, als ür die gleichzeitige Entfernung der durch den Prozefs selbst entstehenden wasserstoffsäure, die die Substitution unmöglich machen würde, sorgen.

Aluminiumjodid. Eisenchlorid. Eisenjodür.

Gustavson[1] hat speziell die geringe Brauchbarkeit des Aluminiumjodids Jodüberträger festgestellt.

Auch vom Eisenchlorid ist nicht viel zu hoffen, denn wie Lothar ers[2] Versuch zeigt, erfolgt die Einwirkung von Jod auf Benzol in seiner enwart im Einschlufsrohr wahrscheinlich nach der Gleichung

$$3C_6H_6 + 3J_2 + FeCl_3 = 3C_6H_5J + 3HCl + FeJ_2 + J.$$

Verlauf der Reaktion ist also kompliziert und scheint auch wenig sicher.

Das Eisenjodür hat bisher nur als die Addition von Jod an ungesättigte bindungen beförderndes Mittel Anwendung gefunden, und lernten wir es n in diesem Zusammenhange Seite 401 kennen.

Phosphor.

In Gegenwart von Phosphor läfst man das Jod hauptsächlich auf Alkohole, r alkoholische Hydroxyle enthaltende Körper wirken, die dadurch in gejodete rbindungen übergehen.

Man kann sowohl gelben wie roten Phosphor verwenden. Die aufser-entliche Heftigkeit, mit welcher die Reaktion in Gegenwart des ersteren läuft, läfst die Benutzung des roten Phosphors im allgemeinen weit an-brachter erscheinen.

Sehen wir uns den Allgemeinverlauf der Reaktion beim Methylalkohol d der Milchsäure an

$$3CH_3.OH + P + J_3 = 3CH_3J + PO_3H_3$$
$$3CH_3-CH.OH-COOH + P + J_3 = 3CH_3-CHJ-COOH + PO_3H_3.$$

Als Nebenprodukt entsteht somit phosphorige Säure.

Das Verfahren rührt von Serullas[3] her.

Die Darstellung von Jodäthyl aus Alkohol gestaltet sich unter Verwendung des Phosphors folgender Art, und reihen wir hier die besten Methoden zur Gewinnung dieses so viel gebrauchten Körpers an.

[1] B. 9. 1607. — [2] *Ann.* 231. 195. — [3] *Ann. Ch. Ph.* 25. 223.

Das Jodäthyl ist zuerst von GAY-LUSSAC im Jahre 1835 dargestellt w
Nach HOFMANN[1] verfährt man bei Anwendung gelben Phosphors fol
maſsen: Man übergieſst ihn in einer tubulierten Retorte mit etwa dem
Teil des anzuwendenden Alkohols; der Hals der Retorte mündet in
guten Kühlapparat, während durch den Tubulus ein Scheidetrichter
Man erhitzt nunmehr die Retorte im Wasserbade und läſst, sobald de
phor geschmolzen ist, eine Lösung von Jod in den übrigen drei Vi
des Alkohols langsam aus dem Trichter in die Retorte treten. Aug
lich erfolgt die Reaktion, und eine Lösung von Jodmethyl in Alkohol
liert fast ebenso schnell über, als die Lösung von Jod im Alkohol ei
Das Jod ist verhältnismäſsig wenig löslich im Alkohol, es bleibt dah
Verwendung der ganzen disponiblen Alkoholmenge stets eine sehr b
liche Quantität ungelöst; es löst sich dagegen mit auſserordentlicher L
keit im Jodmethyl, und man braucht daher nur das erste Destillations
auf das zurückgebliebene Jod zu gieſsen, welches alsbald gelöst und
den Trichter flieſsend, augenblicklich in Jodmethyl verwandelt wir
Destillat wird schlieſslich mit Wasser gewaschen, getrocknet und de
Geeignete Verhältnisse für Jodmethyl sind 1000 g Jod, 500 g Methyl
und 60 g Phosphor. Ausbeute 94—95 % der Theorie.

Für Jodäthyl 1000 g Jod, 700 g Alkohol und 50 g Phosphor, A
96—98 % der Theorie wegen der geringeren Flüchtigkeit des Jodäth

Nach BEILSTEIN[2] verfährt man unter Verwendung roten Phos
der Art, daſs man in einer mit Kühler verbundenen Retorte 10 Tei
Phosphor mit 50 Teilen Alkohol von 0,83 spezifischem Gewicht üb
und in Portionen 100 Teile trockenes Jod einträgt. Nach 24 st
Stehen destilliert man dann das Jodäthyl ab. Das Destillat wird m
wenig Natronlauge versetzt, um etwa noch gelöstes Jodäthyl zu fäl
es zugleich zu entfärben. Durch erneute Destillation wird es ganz
halten. Ausbeute ebenfalls fast theoretisch. — Alles Jodäthyl fä
beim Stehen allmählich rötlich, was aber vermieden wird, wenn man
selbe einen blanken Kupferdraht legt.

WALKER[3] empfiehlt zur Darstellung von Jodäthyl an Stelle einer
mit Kühler als Apparat einen der für Fettextraktionen üblichen, al
den SOXHLETschen, zu verwenden. In den unteren Kolben bringt m
Phosphor nebst dem Alkohol und in den Extraktionsraum das Jo
Ausbeute soll 570 g Jodäthyl aus 500 g Jod betragen.

Feste Alkohole schmilzt man geradezu mit dem Phosphor zu
und giebt dann das Jod hinzu. So kam schon FRIEDEAU[4] zum Ce
als er den festen Cetylalkohol auf 100° erwärmte, der nunmehr geschm
Masse Phosphor und sodann Jod zusetzte. In neuerer Zeit erhitzte
und HÄGELE[5] Myricylalkohol mit gewöhnlichem Phosphor im Ölb
130—140° und trugen Jod in kleinen Portionen ein, bis dauernd
Dämpfe sich zu entwickeln begannen. Nachdem mit dem Erwärm
bis zum Aufhören der Gasentwickelung fortgefahren war, wurde sch
die erkaltete rotbraune Schmelze mit Wasser ausgekocht, und erwies

[1] *Ann.* 115. 273. — [2] *Ann.* 126. 250. — [3] *Ch. Z.* 1892. 1057.
[4] *Ann.* 83. 9 und 102. 211 (1852). — [5] *B.* 19. 3295.

[...]kstand, der aus Alkohol und Petroläther umkrystallisiert wurde, als reines [...]icyljodid.

WALLACH[1] verfuhr zum Ersatz des Hydroxyls im Alkohol $C_{17}H_{13}.OH$, ist das m-Oxyhexahydrotoluol, durch Jod so, dafs er 1,2 g gelben Phos[...]r in Schwefelkohlenstofflösung mit 14 g Jod versetzte, und in die Lösung des Alkohols eintrug. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Flüssig[...]t mit Eiswasser gut durchgeschüttelt, dann wieder mit Calciumchlorid ge[...]knet, der Schwefelkohlenstoff abgedunstet, und der Rückstand im Vakuum [...]tilliert, wodurch das Jodid $C_{17}H_{13}J$ als gelbes Öl erhalten wurde.

Wir kommen nun zu der merkwürdigen Erfahrung, dafs in Gegenwart [...]i Jodwasserstoff von mehreren Hydroxylen in einer Verbindung, also in [...]hrwertigen Alkoholen, immer nur eine Hydroxylgruppe mittels Jod und [...]osphors durch Jod zu ersetzen ist, die anderen dagegen durch die Jod[...]sserstoffsäure gleichzeitig reduziert werden. Die Folge hiervon ist, dafs [...]n, wenn wir wieder den einfachsten Fall in Betracht ziehen, aus Glykol [...]$_2$.OH—CH_2.OH auf diesem Wege nicht Äthylenjodid $CH_2J—CH_2J$, [...]ndern Äthyljodid $CH_3—CH_2J$ erhält. Die erstere Verbindung ist nur auf [...]n von uns schon besprochenen Wege der Addition von Jod an Äthylen [...]ite 400) zu erhalten, oder durch Einwirkung von Jodcalcium auf Äthylen[...]orid gewinnbar, worüber wir Seite 417 näheres hören.

Schon ERLENMEYER[2] erhielt daher bei der Einwirkung von Jodwasser[...]säure auf Glycerin Isopropyljodid (sekundäres Propyljodid). Denn eine [...]itere Eigentümlichkeit der Reaktion ist, dafs das Jodatom immer an das [...]undäre Kohlenstoffatom geht.

$$CH_2.OH—CH.OH—CH_2.OH + 5HJ = CH_3—CHJ—CH_3 + 3H_2O + 2J_2.$$

LUYNES[3] kam so vom Erythrit zum sekundären Butyljodid

$$CH_2 OH—CH.OH—CH.OH—CH_2OH + 7HJ$$
$$= CH_3—CH_2—CHJ—CH_3 + 4H_2O + 3J_2.$$

Hierfür ist es natürlich ganz gleichgültig, welche Nebengruppen vor[...]nden sind. Durch Oxydation des Glycerins mit Salpetersäure erhält man [...]ch die Glycerinsäure $CH_2.OH—CH.OH—COOH$, und behandelt man diese [...]t Jod und Phosphor, so erhält man die β-Jodpropionsäure $CH_2J—CH_2—$[...]OOH, die auf diesem Wege eine leicht zugängliche Substanz ist.

Nach V. MEYER[4] kommt man folgender Art zu ihr: Man oxydiert [...]lycerin in der üblichen Weise mit Salpetersäure (siehe im Abschnitt Oxy[...]tion), dampft die erhaltene Flüssigkeit ein, vertreibt die Salpetersäure auf [...]m Wasserbade und gewinnt so einen Sirup, den man wieder auf ein spe[...]ifisches Gewicht von genau 1,26 verdünnt. Die erhaltene Lösung giefst man [...]n Mengen von 30 ccm auf eine Portion von Jodphosphor, die jeweilen im [...]Reaktionskolben aus je 50 g Jod und 6,5 g gelbem Phosphor bereitet ist. Hier bewirkt also der Wassergehalt der Glycerinsäure die Bildung von Jodwasserstoff. Die Reaktion tritt entweder von selbst ein, oder wird durch

---

[1] *Ann.* 289. 343. — [2] *Ann.* 126. 305. — [3] *B. Par.* 2. 3. — [4] *B.* 19. 3295.

gelindes Erwärmen eingeleitet. Nachdem der sehr stürmische **Verlauf** (
selben vorüber ist, läſst man erkalten und findet dann nach **einiger Zeit**
Inhalt des Reaktionsgefäſses durch Ausscheidung groſser **fast farbloser Bl**
von Jodpropionsäure erstarrt, welche nach einmaligem **Krystallisieren**
Wasser rein sind, für die meisten Zwecke aber nach dem **Abpressen**
Trocknen verwendet werden können.

Aus dem gleichen Grunde liefert der sechswertige Alkohol **Ma** $C_6H_8(OH)_6$ bei derartiger Behandlung die Verbindung $C_6H_{13}J$, also **sekund** Hexyljodid, indem auch hier nur 1 Hydroxyl durch Jod ersetzt **wird,** anderen 5 dagegen reduziert werden.

Es sei hier die Darstellung des sekundären Hexyljodids **auf diesem V** nach MUNSCHE[1] angeführt, der die für den Prozeſs nötige **Jodwasserstoffsäure** weise während des Prozesses selbst aus Jod und Phosphor in **Gegenwart** Wasser bereitet, was sogar eine Verwendung des durch den **Prozeſs reg** rierten Jods ermöglicht

$$HO-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-OH + 11HJ$$

$$= H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{J}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H + 5J_2 + 6H_2O$$

In einer tubulierten Retorte wurden je 200 g Jod mit 100 g **wässe** Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) übergossen, und ward so viel **von** rotem Phosphor hinzugethan, bis die Mischung eben entfärbt **war.** wurde unter mäſsigem Erwärmen auf dem Sandbade der übrige **Phosp** abwechselnd mit Portionen Mannit (120 g), zugegeben. Nachdem $^2/_3$ **ei** tragen waren, wurde der Rest des Mannits und Phosphors mit **der inzwis** neben Hexyljodür überdestillierten Jodwasserstoffsäure zugefügt. **Das erhal** Jodür wurde zuerst mit Wasserdampf, hernach für sich destilliert. **Die** beute soll eine gute sein.

Die Angabe, daſs von mehreren Hydroxylen einer Verbindung **immer** eine durch Jod ersetzt, die anderen aber reduziert werden, gilt **jedoch** wenn die Hydroxyle sich in einer aliphatischen Verbindung **befinden.** finden sie sich dagegen in zwei aliphatischen Ketten, welche **ihrerseits** einem Ringe sitzen, so erhält man dijodierte Körper, wie die **Ergebn** LESERS[2] an dem Phenylenglykol oder Phtalalkohol, wie der **Körper n** genannt wird, beweisen, der so zum Xylylenjodid kam.

$$\bigcirc\begin{matrix}CH_2.OH\\ CH_2.OH\end{matrix} + 2HJ = \bigcirc\begin{matrix}CH_2J\\ CH_2J\end{matrix} + 2H_2O.$$

Er erhitzte zur Ausführung der Reaktion den Phtalalkohol mit **rauchen** wässeriger Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor, verdünnte **herm**

[1] *Dissertation*, Jena 1890. — [2] *B.* 17. 1826.

g, und entzog ihr alsdann das Xylylenjodid durch Äther. Die Jodsäure wird vor dem Phosphorzusatz viel freies Jod enthalten haben, die dadurch veranlasste Entstehung von Jodphosphor die Reaktion ol geliefert hätte.

ıchten wir die vorangehenden Reaktionen im Zusammenhange, so r, dafs die Wirkung des Phosphors auf die gleiche hinauskommt, lcher Jodphosphor mit Wasser Jodwasserstoff liefert, was von ɪDER[1] für den gelben Phosphor aufgefunden wurde, dessen Ersatz hen Phosphor PERSONNE[2] vorschlug.

$$3H—OH + PJ_3 = 3HJ + PO_3H_3$$
$$3CH_3—OH + PJ_3 = 3CH_3J + PO_3H_3.$$

t des Wasserstoffs im Wasser, der sich vom Hydroxyl trennend Jod tritt, treten hier die am Hydroxyl des einwertigen Alkohols Gruppen an das Jod, während bei den mehrwertigen die weiteren lgruppen durch den Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure, die bei eaktionen aufser dem Jod zugegen sein mufs, zu Wasser reduziert wodurch diese selbst wieder Lieferantin für freies Jod in der wird.

Weitere Jodierungsmittel.

ser dem Jod selbst dienen etwa noch zu Jodierungen:

Chlorjod (Bromjod),
Jodkupfer,
Jodphosphonium,
Jodsäure,
Jodstickstoff,
Jodwasserstoffsäure,
Unterjodige Säure.

n ihnen ist die Jodwasserstoffsäure das am meisten gebrauchte Reagens.

Chlorjod.

as Chlorjod, und zwar JCl und JCl_3 führen sowohl zu jodierten wie ischt halogenisierten Körpern, welche letzteren wir im nächsten Kaehandelt finden.

as Chlorjod als Jodierungsmittel durch Substitution hat zuerst BROWNE[3] ht. Ausführlicher damit gearbeitet hat dann STENHOUSE,[4] der aber dafs das Chlor manchmal in der Art wirkt, dafs es Jod in die Verıg einführt; in anderen Fällen wieder wirkt das Chlor, wie wenn es in Verbindung wäre, und das Jod scheidet sich ab, ohne an der Einng teilzunehmen.

---

[1] *Ann. Ch. Ph.* 30. 249. — [2] *Cr.* 52. 468. — [3] *Journ. chem. soc.* 2. 2. 227.
[4] *Ann.* 134. 219.

So kam STENHOUSE[1] zum Trijodorcin $CH_3.C_6J_3(OH)_2$, indem e jod in in vielem Wasser gelöstes, im Überschuſs vorhandenes Orcin und den Niederschlag aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisierte.

MICHAEL und NORTON[2] erklärten es in neuerer Zeit wieder als die Darstellung von Jodverbindungen gut geignetes Reagens. Sie st durch Überleiten eines trockenen Chlorstroms über Jod dar, bis das des letzteren um etwas weniger als die berechnete Menge zugenomm

Löst man nach ihnen Acetanilid[3] in viel Eisessig und giebt (zu, so setzt sich viel Jodacetanilid ab, und der Rest fällt auf Wass Ausbeute 88—90 % an Parajodacetanilid.

Ebenso leiteten sie[4] die Dämpfe von 2 Mol. Chlorjod (ClJ) Lösung von p-Amidobenzoesäure in stark überschüssiger Salzsäure kamen die Dijodparaamidobenzoesäure.

Sie lösten auch Anilin im mehrfachen Volumen Eisessig, leiteten Chlorjod dampfförmig ein und kamen zum Dijodanilin. Auf eine von Anilin in verdünnter Salzsäure lieſsen sie ebenfalls 3 Mol. Chlorjod Ausbeute 15 % der theoretischen an Trijodanilin.

VÖLKER[5] löste 96 g festes Dreifachchlorjod in einem Liter Was gab 48 g Aceton zu, erwärmte bis 66°, worauf starke Trübung eint sofort wieder gekühlt wurde. Das abgeschiedene Öl enthielt Dijo Aus 5225 g JCl_3 und 2600 g Aceton erhielt er 1020 g von diesem produkt nach umständlicher Reinigung. Aus den Nebenprodukten sc auf folgende Umsetzungsgleichung

$$3\,JCl_3 + 4\,C_3H_6O = JCl + 5\,HCl + C_3H_4J_2O + 3\,C_3H_5ClO.$$

GREEN[6] lieſs Chlorjod auf mit Aluminiumchlorid versetztes Benzol wir erhielt Jodbenzol nebst höher jodierten Produkten.

Kupferjodür. (Kupferpulver.)

Man wird von Diazokörpern aus zu jodierten Körpern mit de MEYERschen bezw. GATTERMANNschen Reaktion kommen können. I meinen wird man aber diesen Umweg gar nicht nötig haben, son in bester Ausbeute erhalten, wenn man Jodwasserstoffsäure direkt Diazokörper wirken läſst, wie wir bei der Jodwasserstoffsäure sehen Aber Kupferjodür oder Kupferpulver sind sicher auch sehr br GATTERMANN verwendete z. B. zur Gewinnung von Jodbenzol aus A Materialien in folgender Menge: 31 g Anilin, 200 g konzentrierte S säure, 200 g Wasser, 23 g Natriumnitrit, 126 g Jodkalium und 40 g pulver. Die Ausbeute von 48 g Jodbenzol entsprach 70 % der Siehe hinsichtlich der Arbeitsweise die betreffenden Stellen der „Bromieren“ und „Chlorieren“.

Jodphosphonium.

Jodphosphonium und Äthylenoxyd geben nach GIRARD[7] Äthy und Phosphorwasserstoff.

[1] *Ann.* 134. 312. — [2] *B.* 9. 1752. — [3] *B.* 11. 108. — [4] *Am. Ch.* 1. :
[5] *Ann.* 192. 90. — [6] *Cr.* 90. 40. — [7] *Cr.* 101. 478.

Jodsäure.

zum Jahre 1892 hat man die Jodsäure in der organischen Chemie
ı Entfernen der Jodwasserstoffsäure beim Jodieren organischer Körper
In diesem Jahre fand ANGELI,[1] dafs bei der Einwirkung der Jod-
ılbst auf organische Körper krystallisierte jodierte Derivate entstehen.
wird Lävulinsäure CH_3—CO—CH_2—CH_2—COOH (Acetylpropion-
in der Wärme lebhaft von Jodsäure angegriffen und verwandelt sich
n eine jodhaltige Säure. Zu deren Darstellung trägt man am besten
siedende Lösung von 7 g Jodsäure in 30 ccm Wasser 9 g reine
ısäure ein. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich bald gelblich
heidet nach lebhafter Reaktion eine hellgelbe krystallinische Verbindung
ie Ausbeute beträgt ca. 24 % der angewandten Lävulinsäure. Der
Körper läfst sich aus siedender Essigsäure umkrystallisieren, und seine
e ergiebt, dafs Bijodacetacrylsäure CH_3—CO—CHJ—CHJ—COOH
t.

uf diesem Wege erhält man auch aus der Malonsäure unter Kohlen-
spaltung Trijodessigsäure[2] bezw. Dijodessigsäure. Man trägt hierzu
alonsäure in eine siedende Lösung von 5 g Jodsäure in 20 g Wasser
nd erhitzt die Flüssigkeit bis zum Eintreten einer lebhaften Kohlen-
ıtwickelung. Hierauf wird die rasch abgekühlte Lösung 2 bis 3 Tage
lbst überlassen. Nach einiger Zeit scheiden sich aus ihr Krystalle aus,
h dem Trocknen sofort analysenreine Trijodessigsäure CJ_3—COOH sind.
eben der Trijodessigsäure entsteht hier aber auch die Dijodessigsäure,
ann man folgender Art letztere in vorherrschender Menge erhalten.
m Zwecke wird das soeben beschriebene Reaktionsgemisch nach dem
ren der Kohlensäureentwickelung von der ausgeschiedenen Trijodessig-
abfiltriert und dann weiter im Sieden erhalten. Bei Abkühlen scheidet
tzt krystallisierte Dijodessigsäure CHJ_2—COOH aus.

Jodstickstoff.

WILLGERODT[3] hat im Jodstickstoff einen die Phenole leicht nach den
ungen

$$C_6H_5.OH + JNH_2 = C_6H_4J.OH + NH_3$$
$$C_6H_5.OH + J_3N = C_6H_3J_3.OH + NH_3$$

nden Körper gefunden und bei der Ausarbeitung des Verfahrens die
llung des freien Jodstickstoffs umgangen.
Zur Darstellung von Monojodthymol wurden 5 g Thymol in 6 ccm
oniak + 2 ccm Alkohol gelöst und darauf 8,5 g Jodpulver allmählich
eben. Auf Wasserzusatz fällt alles entstandene Jodthymol aus, dessen
eute etwa 45 % der Theorie beträgt. Disubstituiertes Produkt kann
dem Verfahren nicht erhalten werden. Jodiert man dagegen Ortho-
ol, so wird vorzüglich Dijodkresol gebildet. Versuche mit mehratomigen

[1] *B.* 25. 2606. — [2] *B.* 26. 596. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 39. 290.

Phenolen sind fehlgeschlagen. Temperaturerhöhung ist bei der Reakt vermeiden, weil sonst Verharzung eintritt.

Jodwasserstoffsäure.

Die Jodwasserstoffsäure kann hauptsächlich in folgenden drei Ar Jodierungszwecke Anwendung finden. Erstens durch ihre Einwirkun Diazokörper. Zweitens führt sie Alkohole in jodierte Verbindung Drittens liefert sie durch Addition an ungesättigte Körper jodierte bindungen.

Schon Griess, von dem doch die Diazotierung überhaupt aufgef worden ist, hat angegeben, dafs man von den Diazokörpern aus ganz all mittels der Jodwasserstoffsäure[1] zu jodierten Körpern kommt. Beim sa sauren Diazobenzol gestaltet sich z. B. der Reaktionsverlauf wie folgt:

$$C_6H_5N{=}N{-}NO_3 + HJ = C_6H_5J + N_2 + HNO_3.$$

[1] Die Darstellung der Jodwasserstoffsäure wird man, je nach der Meng der Reinheit, in der man sie braucht, bald nach dieser bald nach jener Metho nehmen. Die bekannteste Methode ist die der gleichzeitigen Einwirkung von J Phosphor auf Wasser. Um die Jodwasserstoffsäure nach dieser Method sprechend der Gleichung

$$P + 5J + 4H_2O = 5HJ + PO_4H_3$$

zu entwickeln, verfährt man nach Roscoe und Schorlemmer (*Lehrb. d. Chem.* schweig 1885) der Art, dafs man 1 Teil amorphen Phosphor und 15 Teile in eine tubulierte Retorte oder Gasentwickelungsflasche bringt und dazu allm 20 Teile Jod setzt, wobei die Flasche durch Wasser gekühlt werden mufs. alles Jod eingetragen und keine Einwirkung mehr wahrzunehmen ist, erhitzt m linde und erhält eine regelmäfsige Entwickelung des Gases.

Hat man konzentrierte Jodwasserstoffsäure vorrätig, so löst man 2 Teile 1 Teil dieser und läfst die Lösung durch einen Tropftrichter tropfenweise auf am Phosphor, der mit etwas Wasser überschichtet ist, fliefsen. Anfangs erfolgt di entwickelung sogar ohne Wärmezufuhr. Nachdem alles eingetragen ist und d entwickelung nachläfst, befördert man sie durch gelindes Erwärmen.

Da Jodcalcium ein zerfliefsliches Salz ist, mufs man auch Jodwasser durch Auftropfen einer konzentrierten Lösung von Jodwasserstoffsäure auf dies unter gelindem Erwärmen erhalten.

Zu einer allerdings salzhaltigen Lösung von Jodwasserstoff wird man seh nach der alten Vorschrift von Mène (*J. B.* 1849. 253) kommen, der zufolg schwefligsaures Natrium in Wasser löst, die theoretische Menge Jod (etwa zusetzt und erwärmt

$$Na_2SO_3 + H_2O + J_2 = Na_2SO_4 + 2HJ.$$

Schon Blundell (*Poggend. Ann.* 2. 216) giebt an, dafs Platinschwamm d einigung von Jod mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur befördert. Meyer (*B.* 26. 1148) teilte dann, gelegentlich seiner Arbeit über ganz reine wasserstoff, mit, dafs aus Jodphosphor dargestelltes Gas, selbst bei sorgfäl Arbeiten, Phosphorverbindungen enthält, die sich auch durch Überleiten über erwärmte Jodkrystalle nicht entfernen lassen. Sogar wenn das Gas in Was leitet, und hernach aus diesem wieder entwickelt wurde, waren ihm noch Phosphorverbindungen beigemischt. Er stellte schliefslich mehrere Kilo Jodwas durch Überleiten von reinem Wasserstoff und Joddämpfen über erhitzten Plati dar, eine gewifs sehr empfehlenswerte Methode. Eine Vorschrift für Platin finden wir im Abschnitt „Oxydation“ beim Platin. Bis 86% des Jods verbinde dabei mit dem Wasserstoff. Man läfst das Jodwasserstoffgas von Wasser absor nachdem der unverbunden mitgeführte Anteil an Jod durch Kondensation entfe

ᵢABRIEL und HERZBERG[1] z. B. erwärmten das Nitrat der o-Diazozimt- mit der vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure, die vorher mit dem en Volumen Wasser verdünnt war, allmählich und filtrierten nach er- n Wasserzusatz nach Beendigung der Stickstoffentwickelung. Die vom schiedenen Jod herrührende Färbung nahmen sie durch etwas Natrium- sulfit fort. Durch Umkrystallisieren erhielten sie die Jodzimtsäure J—CH=CH—COOH rein.

Manches Mal verläuft diese Reaktion geradezu überraschend glatt, so in dem Falle, als HÄHLE,[2] sich an eine Angabe von SCHMITT[3] haltend, diazophenolchlorid mit Jodwasserstoff behandelte. Da bei gewöhnlicher peratur die Reaktion zu heftig verlief, trug er die Diazoverbindung all- lich in die entsprechende Menge eiskalter Jodwasserstoffsäure ein. Nach treibung des letzten Restes an Stickstoff aus der Flüssigkeit durch Er- men fiel dann das Nitrojodphenol auf Wasserzusatz fast quantitativ aus.

Sehen wir uns auch einmal den Ersatz der Nitrogruppe auf diesem ge durch Jod im Zusammenhange an.

KLÖPPEL[4] trug reine p-Toluylsäure allmählich in die fünffache Menge r rauchender Salpetersäure ein. Die Lösung wurde kurze Zeit stehen ge- en und darauf in eine gröfsere Menge kalten Wassers eingegossen, wobei die schon von FITTIG und RAMSAY[5] dargestellte m-Nitro-p-Toluylsäure Schmelzpunkt 188—189° abschied. Durch einmaliges Umkrystallisieren heifsem Wasser war dieselbe leicht rein zu erhalten.

Sie wurde mit einer heifsen Lösung von 40 g Zinnchlorür in 100 ccm prozentiger Salzsäure reduziert. Die Reduktion verlief glatt in ganz kurzer t. Nach dem Erkalten wurde der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen. Derselbe erwies sich als salz- res Salz der von AHRENS durch Reduktion der Nitrosäure mit Zinn und säure dargestellten m-Amido-p-Toluylsäure:

CH_3 / NH_2 / CO.OH

Dies salzsaure Salz wurde nun in Wasser und $2^1/_2$ Mol. Schwefelsäure löst und die gut gekühlte Lösung allmählich mit der berechneten Menge

---

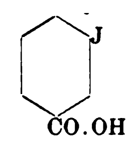
r den Bedarf an gasförmiger Säure erwärmt man die Flüssigkeit, worauf man das s mittels Phosphorsäureanhydrid von Feuchtigkeit, mittels rotem Phosphor vom Jod freit, der, wenn er frei von gelbem Phosphor und phosphoriger Säure ist, keine phorverbindungen ins Gas gelangen läfst. Als Apparat wird man einen dem für Bromwasserstoffsäuredarstellung beschriebenen ähnlichen benutzen (siehe Seite 281).

Nach MENDELEJEFF ist das spez. Gew. der wässerigen Jodwasserstoffsäure je nach Gehalt an HJ bei 15° folgendes:

Gehalt an HJ	Spez. Gew.	Gehalt an HJ	Spez. Gew.
10%	1,075	40%	1,399
20 „	1,164	50 „	1,567
30 „	1,267	60 „	1,769

kann aber noch höherprozentige Säure darstellen.

[1] *B.* 16. 2037. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 43. 72. — [3] *B.* 1. 68. — [4] *B.* 26. 1733.
[5] *Ann.* 168. 251.



reine m-Jod-p-Toluylsäure erwiesen.

Während somit der Ersatz der Amidogruppe durch Jod auf diesem häufig zu den glattesten Reaktionen gehört, giebt es jedoch, entgegen dem angeführten Beispiel, eine Anzahl Amidosäuren, bei denen nach Abeg der jodierten Säuren Oxysäuren gebildet werden; so gelang es ihm nic den Amido-m-Toluylsäuren aus die jodierten Säuren zu erhalten, und wenig liefs sich nach diesem Verfahren die Amidoterephtalsäure erfo verarbeiten. Festzustellen, wie sich derartige Säuren gegenüber Kupf in der SANDMEYER-GATTERMANNschen Reaktion verhalten, wäre gewi Versuchs wert.

Höhere, sowie sekundäre und tertiäre Alkohole geben beim Beh mit Jodwasserstoffsäure direkt jodierte Kohlenwasserstoffe. So leiteten F und SCHÖNFELD[2] in den auf dem Wasserbade erhitzten Oktylalkohol (— in der Kälte war die Einwirkung ungenügend — Jodwasserstoffsä rasch absorbiert wurde, so lange ein, bis sie sich in Form einer Schicht am Boden zu sammeln anfing, und die Flüssigkeit stark zu begann. Das nicht unzersetzt flüchtige Jodid wurde nur durch Schütt Natriumbisulfit entfärbt und eine Ausbeute von 180 g Oktyljodid CH_3— C_6H_{13} aus 100 g Alkohol erhalten.

Aus tertiärem Butylalkohol

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix} + HJ = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix} + H_2O$$

bildet sich, wenn man ihn mit Jodwasserstoffgas sättigt oder mit rauchender Jodwasserstoffsäure schüttelt, nach BUTLEROW[3] tertiäres Bu

e Jodwasserstoffsäure führt auch durch Anlagerung an ungesättigte zu jodhaltigen Verbindungen und vereinigt sich mit derartigen Sub- häufig leichter als die Brom- oder Chlorwasserstoffsäure.

allgemeinen wird man den betreffenden Körper in Eisessig lösen, die erstoffsäure im gleichen Lösungsmittel gelöst zugeben, auch vielleicht en, worauf dann beim Eingießsen in Wasser meist das Additionsprodukt usfallen wird. Weiteres siehe Seite 297.

ie BILTZ[1] mitteilt, addieren z. B. auch die Nitrile der aliphatischen matischen Reihe Jodwasserstoffsäure. Die hierbei entstehenden Amid- z. B. Dijodbenzylamin

$$C_6H_5—CN + 2HJ = C_6H_5—CJ_2—NH_2$$

sich namentlich in der aromatischen Reihe leicht, wenn man die ent- nden Nitrile im flüssigen oder fein gepulverten Zustande mit einem hufs von konzentrierter wässeriger Jodwasserstoffsäure von 75—80% serstoffgehalt zusammenbringt. Unter mehr oder minder heftiger Er- ıg tritt zunächst Lösung ein und bald scheidet sich das Jodhydrat und ı manchen Fällen schön krystallisiert aus.

ARKOWNIKOFF[2] verfuhr zur Darstellung des Jodpropylalkohols $C_3H_6J.OH$ ler Art: Propylenoxyd wurde mit etwas mehr als dem gleichen Volumen r verdünnt, Jodwasserstoff nur an die Oberfläche der Flüssigkeit ge- and letztere, sobald sie eine stark saure Reaktion angenommen hatte, ich mehr Wasser verdünnt. Infolgedessen schied sich der Jodpropyl- l ab, der durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt wurde:

$$O\left\langle\begin{matrix}CH.CH_3\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right. + HJ = CH_2J—CH.OH—CH_3.$$

Unterjodige Säure.

IPPMANN[3] kam direkt von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu en Alkoholen (Jodhydrinen) durch Anlagerung von unterjodiger Säure e im Entstehungsmomente. Löst man z. B. Jod in Gegenwart von silberoxyd und Amylen in Chloroform auf, so kann man aus dem form ein schweres Öl erhalten, welches jedoch ein Gemisch verschiedener drine ist.

Einführung von Jod an die Stelle von Brom und Chlor.

er Ersatz von Brom und Chlor in organischen Verbindungen durch ann durch Einwirkung von:

Aluminiumjodid,
Bortrijodid,
Calciumjodid,
Kaliumjodid,
Natriumjodid,
Jodwasserstoffsäure

chlorte oder gebromte Verbindungen erfolgen.

B. 25. 2533. — [2] *Z. Ch.* 1870. 423. — [3] *Cr.* 53. 968.

BOISSIEU[1] hat Methyljodoform dargestellt, indem er tropfenweise rechnete Menge Methylchloroform zu einer Lösung von Aluminiu in Schwefelkohlenstoff fließen ließ

$$CH_3-CCl_3 + AlJ_3 = CH_3-CJ_3 + AlCl_3.$$

Die ausgeschiedene schwärzliche Krystallmasse wird aus Alkohol umk siert. Ausbeute 25 % der Theorie.

Das Bortrijodid führt nach MOISSAN[2] Chloroform, wenn man es Tage mit ihm stehen läßt, nach der Gleichung

$$CHCl_3 + BJ_3 = CHJ_3 + BCl_3$$

in Jodoform über, und verwandelt mit Leichtigkeit Tetrachlorkohle den nach anderen Verfahren kaum erhaltbaren Tetrajodkohlenstoff.

LOTHAR MEYER[3] hat dann den Austausch von Chlor, Brom u zwischen organischen und anorganischen Verbindungen auf das ausfül untersuchen lassen, und schließlich fand SPINDLER[4] im wasserhaltige lichen Jodcalcium, das nicht ganz 4 Mol. Krystallwasser enthält (freies ist ohne Wirkung), ein Mittel, mit dem, wie es scheint, in allen ge und gebromten organischen flüssigen Verbindungen die beiden andere gene durch Jod ersetzt werden können. Leider beeinträchtigen die wierigkeit und die oft schlechten Ausbeuten den Wert des Verfahren

Dieses besteht darin, die umzusetzende Flüssigkeit, unter Ausschlu sonstigen Feuchtigkeit, in einem trockenen Einschmelzrohr mit dem Jod während 120 Stunden einer Temperatur von 70—75° auszusetzen.

Von 1,35 g Chloroform, die in der angegebenen Art mit 5 g C jodid behandelt wurden, waren 17,4 % in dieser Zeit in Jodoform gangen, von 2,3 g Tetrachlorkohlenstoff 14,4 %, doch wird bei dies Umsetzung bei längerer Dauer der Einwirkung fast quantitativ. Vom Ä chlorid setzen sich 86 % um.

Brommetall. Zu dem Zwecke wird 1 Mol. Tetrachlor- bezw. Tetra- yrrol mit einer alkoholischen Lösung von 4 Mol. Jodkalium[1] (Jod- n) kurze Zeit am Rückflufskühler erhitzt. Die Umsetzung erfolgt tativ und das Ende der Reaktion läfst sich dadurch erkennen, dafs nur etrajodpyrrol in alkalischer Lösung durch Salmiak gefällt wird. Zur zung alkylierter Pyrrolderivate nach der gleichen Methode ist meist ein en unter Druck notwendig.

IEBIG und WÖHLER[2] erhielten durch Destillation von Benzoylchlorid odkalium Benzoyljodid. PERKIN und DUPPA[3] erhielten aus Bromessig- und Jodkalium Jodessigester.

Nach PERKIN[4] wird in Alkohol gelöstes Trimethylenbromid, mit einem chufs von Jodkalium (Jodnatrium würde also jedenfalls die Reaktion htern) behandelt, fast quantitativ nach der Gleichung

$$CH_2Br—CH_2—CH_2Br + 2KJ = CH_2J—CH_2—CH_2J + 2KBr$$

s Jodid umgewandelt. So wird es also viele Fälle, in welchen die direkte innung jodierter Verbindungen schwierig oder kaum möglich ist, geben, enen man sich auf diese Weise helfen kann.

Als CLAUS[5] s-Dichlorhydrin mit etwas mehr als 2 Mol. Jodkalium in r zur vollständigen Lösung hinreichenden Menge Wasser im Salzbade er- te, bekam er das gesuchte Dijodhydrin.

Und DEMUTH und MEYER[6] kamen zum lang gesuchten Jodalkohol, m sie 25 g Äthylenchlorhydrin mit 50 g fein gepulvertem Jodkalium zu m dünnen Brei anrührten und diesen unter öfterem Umrühren 24 Stunden Wasserbade erhitzten:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} + KJ = \begin{matrix} CH_2J \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} + KCl.$$

chdem das Gemisch hierauf an der Pumpe abgesogen und der Rückstand t Äther gewaschen war, wurde das Filtrat mittels Natriumhyposulfitlösung färbt, und die abgehobene ätherische Lösung mit entwässertem Glaubersalz trocknet. Das Jodhydrin hinterblieb nach dem Abdestillieren des Äthers s schwach rötliches Öl. 25 g Chlorhydrin gaben 25 g desselben.

Natriumjodid.

HENRY[7] fand zur Darstellung des Propargyljodids $CH \equiv C—CH_2J$ am zweckmäfsigten, Natriumjodür in äthylalkoholischer Lösung auf Propargylbromid C_3H_3Br wirken zu lassen.

Nach ihm[8] scheinen methylalkoholische Lösungen dieses Salzes aber noch wirksamer zu sein. Methylchlorid soll durch diese in einer Druckflasche geradezu quantitativ in Methyljodid übergeführt werden.

---

[1] *D. R.-P.* 38423. — [2] *Ann.* 3. 266.
[3] *Ann.* 112. 125. — [4] *B.* 18. 221. — [5] *Ann.* 168. 24.
[6] *Ann.* 256. 28. — [7] *B.* 17. 1132. — [8] *B.* 24. R. 74.

Jodwasserstoffsäure.

FRIEDLÄNDER und WEINBERG[1] bedienten sich der Jodwassers zum Ersatz des Chlors durch Jod. Während nämlich Py-1-Chlorchinol Jodwasserstoff in Eisessig bei 240° durch Reduktion direkt in Chinol geführt wird, gelang es ihnen durch Mäfsigen der Reaktion das int sich bildende Jodchinolin zu isolieren. Sie erhitzten zu dem Zweck chinolin mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) un amorphem Phosphor 3 Stunden auf 140—150°. Beim Erkalten sich aus dem Rohrinhalt Krystalle von jodwasserstoffsaurem Jodchin

EMIL FISCHER[2] kam zum 2,6-Dijodpurin

```
N—C.J
|   |
J.C C.NH    ,
||  ||  >CH
N—C.N
```

indem er 3 g getrocknetes und fein gepulvertes Trichlorpurin mit 30 gekühltem, farblosem Jodwasserstoff (spez. Gew. 1,96) und übersch gepulvertem Jodphosphonium 12 Stunden bei 0° schüttelte und n 12 Stunden bei derselben Temperatur aufbewahrte. Es findet dab Lösung statt, trotzdem erfolgt eine völlige Umwandlung der Chlorverl Die Flüssigkeit, die eine bräunliche Farbe beibehielt, wurde samt dem schlag in 90 ccm eiskaltes Wasser eingegossen und der schwach gelb färbte, ungelöste Körper nach einigem Stehen in Eis filtriert. Derse hält das Dijodpurin. Er wird zunächst in ungefähr 60 ccm sehr ver Ammoniak heifs gelöst; beim Wegkochen des Ammoniaks fällt dann jodpurin als schwach gelbes, krystallinisches Pulver aus. Die Ausb diesem Produkt beträgt 65—70% des angewandten Trichlorpurin völligen Reinigung dient das Ammoniumsalz. Zu seiner Bereitung sus man den Jodkörper in der zehnfachen Menge heifsem Wasser, fügt Ammoniak bis zur völligen Lösung hinzu und behandelt die heifse mit Tierkohle. Aus dem erkalteten Filtrat krystallisiert das Ammon langsam in glänzenden, ziemlich kompakten, flächenreichen Formen. selbe noch gelb, so wird es nach Entfernung der Mutterlauge von ne heifsem, verdünntem Ammoniak gelöst und durch abermalige Beh mit Tierkohle völlig entfärbt. Löst man das reine Salz wieder in verd Ammoniak und versetzt heifs mit Schwefelsäure, so fällt das reine Dij als farbloses, krystallinisches Pulver aus. Die Ausbeute betrug 4(Trichlorpurins; aus den Mutterlaugen wurden noch 15% gewonnen.

Wiedergewinnung von Jod aus Rückständen.

Eine häufig auszuführende Arbeit ist die Wiedergewinnung von Rückständen aller Art.

Aus als Nebenprodukt gewonnenem unreinem Jodkalium oder Jod wird man das Jod durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäur

[1] *B.* 18. 1531. — [2] *B.* 31. 2561.

. Harzige Rückstände wird man mit Soda zur Trockne dampfen
nelzen, und aus der nachher bereiteten wässerigen Lösung das Jod
petrige Säure fällen. Dazu giebt man Natriumnitrit zu, und säuert an.
ndelt es sich um Wiedergewinnung des Jods aus stark verunreinigten
n Lösungen, so wird man etwa folgender Art verfahren. Man wird
sigkeit, falls sie nicht neutral ist, neutralisieren, und reichlich mit
er Säure[1] versetzen. Nach etwa 12 Stunden wird man dann das
unlösliches Kupferjodür fällen. Um aus dem unlöslichen Kupferjodür
zu gewinnen, wird man es mit Eisenfeilspänen und Wasser er-
nachher filtrieren, und aus dem Filtrat das jetzt an Eisen ge-
Jod durch salpetrige Säure in Freiheit setzen.
grofsen Mengen scheidet man aus dem Kupferjodür das Jod durch
mit Braunstein oder durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefel-
.

Sublimieren wiedergewonnenen Jods zu seiner Reinigung ist, nament-
n es feucht ist, eine unerfreuliche Arbeit. Man thut deshalb wohl
s mit Wasserdampf überzutreiben, und hernach im Exsikkator neben
itrat, welches hierfür besonders empfohlen wird, zu trocknen.

· finden im vorangehenden näheres über:

uecksilberjodid
id S. 400. 407.
6.
osäurejodid
tid S. 417.
l S. 414.
krylsäure S. 411.
n S. 410.
len S. 401.
len S. 401. 403.
lsäure S. 400.
lobenzoesäure
n S. 410.
olsäure S. 401.
ol S. 394.
ylamin S. 415.
säure (aus Malon-
S. 411.
in S. 417.
zol S. 392.
l S. 411.
ilid S. 393.
ol S. 392.
s S. 418.
ylsäure S. 389.
S. 401.

Dijodthymol S. 395.
Dijodxylol S. 394.
Dijodzimtsäure S. 401.

Hexajodbenzol (aus Benzoesäure) S. 394.
Hexyljodid (aus Mannit) S. 408.

Isobutyljodid S. 407.
Isopropyljodid S. 407.

Jodacetanilid S. 410.
Jodaceton S. 391.
Jodäthyl S. 406. 407.
Jodaldehyd S. 391.
Jodalkohol S. 417.
Jodanilin S. 389.
Jodbenzoesäure S. 389.
Jodbenzol S. 391. 398. 410.
Jodcetyl S. 406.
Jodchinolin S. 418.
Joddurol S. 392. 401.
Jodhexahydrotoluol S. 395.
Jodhydrine S. 415.
Jodessigester S. 417.
Jodeugenol S. 395.
Jodformanilid HCO.JN.C_6H_5 S. 402.
Jodmethyl S. 406. 417.

Jodmyricyl S. 407.
Jodoform S. 399. 416.
Jodorcin S. 391.
Jodoxychinolinsulfosäure S. 399.
Jodoxynaphtochinon S. 398.
Jodphenol S. 389.
Jodpropargylsäureester S. 400.
Jodpropionsäure S. 386. 407.
Jodpropylalkohol S. 415.
Jodresorcin S. 391.
Jodsalicylsäurejodid S. 400.
Jodtoluylsäure (aus Nitrotoluylsäure) S. 414.
Jodthymol S. 411.
Jodthymoljodid S. 400.
Jodzimtsäure S. 413.

Methyljodoform S. 416.

Nitrojodphenol S. 413.

Octyljodid S. 414.

Perjodaceton (aus Acetondikarbonsäure) S. 391.
Perjodanhydroecgonin S. 404.
Phenyljodpropionsäure S. 414.

[1] *R.-P.* 2086.

Phtalimidjod $C_8H_4O_2.NJ$ *S. 390. 396.*
Propargyljodid S. 417.
Succinimidjodjodkalium S. 404.
Tarkoninheptajodid S. 404.
Teträthylammoniumtrijodid S. 404.
Tetrajodäthylen S. 401. 403.
Tetrajodkohlenstoff S. 400. 416.
Tetrajodphenolphtalein S. 397.
Tetrajodphtalsäureanhydrid S. 393.
Tetrajodpropylen S. 403.
Tetrajodpyrrol S. 396. 417.
Tetrajodterephtalsäure S. 393.
Toluolsulfosäurejodid S. 395.
Trijodanilin S. 410.
Trijodessigsäure (aus Malonsäure) S. 411.
Trijodkresol (aus . säure) S. 395.
Trijodkresol (aus s S. 396. 398.
Trijodmesytilen S.
Trijodorcin S. 41(
Trijodphenacetin
Trijodphenol S. 3
Trijodresorcin S. .
Trimethylenjodid
Xylylenjodid S. 4(

Fluorieren.

Allgemeines über das Fluorieren.
Die Fluorierungsmittel.

Organische Fluorverbindungen sind bis zum Jahre 1898 kaum liche Körper gewesen, obgleich die Methoden der VALENTINER und Sc schen Patente, nämlich die Verwendung von Fluorsilber als Au mittel für das Fluor gegen Chlor, Brom oder Jod, sowie die Ein der Fluorwasserstoffsäure auf Diazokörper, auf welchen beiden We nunmehr leicht darstellbar sind, schon längst von anderen vor ihnen waren. Hier ist also wieder einmal durch eine sorgsam durchdach arbeitung bereits bekannter Verfahren eine Klasse von Verbindung die Theorie ebensolange wie alle anderen Halogenverbindungen vora liefs, überhaupt erst allgemein zugänglich geworden. So liegen über 6 (DUMAS 1834) zwischen der ersten Darstellung einer Fluorverbindu ihrer leichten Gewinnbarkeit.

Damit ist denn nun die neue Aufgabe gegeben, sie auf ihre Ums fähigkeit mit dazu geeigneten Verbindungen zu prüfen.

Bei den gemischt halogenisierten Körpern, denen das folgende gewidmet ist, werden wir Beispiele kennen lernen, dafs das, was z. Jodmethyl durchführbar ist, deswegen noch nicht mit Brom- oder Chl erzielt werden kann und umgekehrt. So mögen denn Fluorverbindun als die zu manchen Umsetzungen brauchbarsten von allen Halogend erweisen. Von ganz besonderem Interesse wird die Feststellung sein, das Fluor in gemischt halogenisierten Verbindungen verhält. Ganz g es sich als das am leichtesten oder am schwersten austauschbare erweist, immer wird es für den stufenweisen Ersatz der Halogene in Verbindungen von aufserordentlichem Werte sein können.

Als Fluorierungsmittel haben bisher gedient:

Chromhyperfluorid.
Fluorsilber.
Fluorwasserstoffsäure.
Saures flufssaures Kalium.

Chromhyperfluorid.

JACKSON und HARTSHORN[1] stellten sich Chromhyperfluorid aus 180 g ...ender Schwefelsäure, 60 g Kaliumpyrochromat und 100 g Flufsspat dar. ... kamen zu Difluorbenzoesäure $C_6H_3Fl_2COOH$, als sie es auf trockene ...oesäure wirken liefsen. Diese bedekt sich dabei mit einer schwarzen ...ste, aus welcher die Difluorbenzoesäure durch Ausziehen mit Soda ge...nen werden kann.

Fluorsilber.

Obgleich die sachgemäfse Verwendung von Fluorsilber sehr leicht Fluor...ndungen liefert, ist es doch erst ziemlich spät für diesen Zweck in Be...t gezogen worden.

So erhielt MOISSAN[2] Fluoräthyl, als er Jodäthyl langsam auf Fluorsilber ...en liefs. Das entweichende Gas befreite er vom mitgerissenen Jodäthyl ...er Art, dafs er es erst durch eine auf — 20° abgekühlte Röhre und ...ach nochmals über Fluorsilber leitete.

MESLANS[3] brachte 1 Teil Chloroform, 2 Teile Jodoform und 1 Teil ...rsilber in einen mit Eis gekühlten Kolben. Beim Anwärmen begann Gasentwickelung. Das Gas wurde ebenfalls auf — 23° abgekühlt, dann ...erum über erwärmtes Fluorsilber und hierauf über Kautschuk zur Fort...me des Chloroformdampfes geleitet. Nachdem ihm durch Kupferchlorür ...Kohlenoxyd entzogen war, erwies es sich als reines Fluoroform. In ...licher Weise stellte CHABRIÉ[4] das ebenfalls gasförmige Methylenfluorid ...Fl_2 aus Methylenchlorid, und den Fluorkohlenstoff CFl_4 aus Tetrachlor...lenstoff dar.

Die Art der Fluoroformgewinnung nach MESLANS[5] zeigt aber manche ...lstände. Die Umsetzung des Fluorsilbers mit Jodoform schreitet, wenn ...mal eingeleitet, unter starker eigener Erhitzung rasch fort, so dafs das ...loroform in wenigen Augenblicken verdampft und das Jodoform teils fort...blimiert, teils allerhand verunreinigende Zersetzungsprodukte liefert bis herab ...m freien Jod. Bei sehr kleinen in Arbeit genommenen Mengen kann man ... flüssigen und festen Zersetzungsprodukte durch eine unverhältnismäfsig ...fse Kühloberfläche hinter der mit einer Kältemischung beschickten Kühl...lange zurückhalten, dagegen sind die letzten Anteile an Chloroform und ...orojodoform selbst nicht durch nachheriges Schütteln mit trockenem Kaut...uk zu entfernen. Erschwerend wirkt bei der Reinigung des Fluoroform...es ferner seine grofse Aufnahmefähigkeit für riechende Substanzen, wie ...ummi, Chloroform, Fluorojodoform u. s. w., die noch nach sorgfältiger ...inigung des Gases schon durch den Geruch deutlich nachweisbar sind.

Das von VALENTINER und SCHWARZ[6] herrührende Verfahren liefert aber ...zt einen so gleichmäfsigen langsamen Strom von Fluoroformgas, dafs seiner ...erwendung zu Reaktionen aller Art nichts mehr im Wege steht.

[1] *B.* 18. 1993. — [2] *Cr.* 107. 260. u. 1155. — [3] *Cr.* 110. 717.
[4] *Cr.* 110. 1202. — [5] *B. Par.* 23. 2. 37. — [6] *D. R.-P.* 105916.

Je 1 kg Jodoform und Fluorsilber werden innig mit Sand gemisch einen Kolben gebracht und auf dem Wasserbade erwärmt. Bei ca. 40 ginnt die Reaktion und schreitet ganz allmählich fort, ohne durch äufsere Wärmezufuhr unterstützt zu werden. Das freiwerdende Fluo geht zunächst durch ein mit Alkohol beschicktes System von Waschfl wo es vom Jodoformgeruch und sonstigen Jodverbindungen befreit und wird dann zur Reinigung von etwa vorhandenem Kohlenoxyd, wi Meslans, in ein mit Kupferchlorür gefülltes zweites Waschsystem g Aus diesem tritt das Fluoroform chemisch rein aus, und wird über W aufgefangen. Die Umsetzung verläuft fast quantitativ. Auch ist d Arbeiten ungefährlich, weil die Möglichkeit des Verstopfens von R durch fortsublimierendes Jodoform, wie es beim älteren Verfahren vorko kann, hier wegfällt.

Fluorwasserstoffsäure.

Die vollkommene Indifferenz der wässerigen Fluorwasserstoffsäure g über vielen organischen Verbindungen zeigte Städeler,[1] von dem auch Vorschlag zu ihrer Aufbewahrung in Guttaperchaflaschen herrührt. nimmt aus diesen aber manches namentlich Eisenoxyd auf. Doch fällt dieser Übelstand nach Benedikt[2] fort, wenn die Flaschen aus reinem H gummi hergestellt werden.

Reinsch[3] warnt schon vor der heftigen Einwirkung der fluorwass haltigen organischen Flüssigkeiten auf die Haut, die namentlich unter Nägeln kaum erträgliche langandauernde Schmerzen verursacht, die er durch Eiskühlung mildern konnte.

Bereits im Jahre 1840 versuchte er durch Einleiten von Fluorwa stoffgas in absoluten Alkohol Fluoräthyl darzustellen, vermochte aber gasförmige Verbindung nicht zu charakterisieren.

Später fand man dann, dafs die Fluorwasserstoffsäure wie die and Halogenwasserstoffsäuren Diazoverbindungen in fluorierte Körper über Wenn auch die Methode scheinbar durch die bei den anderen Halogenwa stoffsäuren gesammelten Erfahrungen gegeben war, so sind trotzdem also neuerdings durch Valentiner und Schwarz hier wirkliche Erfolge er worden. Mit wie unerfreulichen Ergebnissen man bis dahin nach diesem V fahren gearbeitet hat, ergiebt sich aus dem folgenden, dem man manc Fingerzeig wird entnehmen können, wie ähnliche Klippen zu umschiffen s

Paterno und Oliveri stellten durch besondere Untersuchungen f dafs man fluorierte Kohlenwasserstoffe durch Zerlegung der Salze von Di verbindungen mit Fluorwasserstoffsäure überhaupt nicht erhalten könne.

Lenz[4] stellte durch Kochen der Diazobenzolsulfosäure mit ihr die Flu benzolsulfosäure $C_6H_4FlSO_3H$ dar.

Ebenso erhielt Mauzelius[5] durch Eintragen von α-Diazonaphtalinsul säure in erwärmte 50prozentige Flufssäure die Fluornaphtalinsulfosäure.

Ekbom und Mauzelius[6] erhielten Fluornaphtalin $C_{10}H_7Fl$, als sie oder β-Naphtylamin in einer Platinschale in starker Flufssäure lösten, u

[1] *Ann.* 87. 137. — [2] *Ch. Z.* 1891. — [3] *J. pr. Ch.* 1. 19. 314. — [4] *B.* 12. 5
[5] *B.* 22. 1844. — [6] *B.* 22. 1846.

ne mehr als zur Diazotierung genügende Menge in wenig Wasser ge- Kaliumnitrits setzten. Neben teerigen Produkten bildet sich unter ər Gasentwickelung Fluornaphtalin, welches sie nach Neutralisation mit nkarbonat und Behandlung mit Natronlauge zur Trennung von Naph- nit Wasserdämpfen übertrieben.

CHMITT und GEHREL[1] haben dann durch Zerlegen von jedesmal 10 g Diazoamidosäure mit 200 ccm stark rauchender Flufssäure in einer ıigen Platinschale nach der Gleichung

$$C_{14}H_{11}N_3O_4 + 2\,HFl = C_7H_5FlO_2 + C_7H_7NO_2HFl + 2\,N$$

ɪenzoesäure erhalten. Auch sie warnen vor den Schmerzen in den ·spitzen, die sie dadurch milderten, dafs sie diese von Zeit zu Zeit in ılauge badeten.

nfolge der ungenügenden Resultate, die auf diese Art erzielt wurden, .ann WALLACH[2] eine andere Methode der Verarbeitung der Diazo- ıdungen vorgeschlagen. Er fand, dafs, wenn auch Salze anorganischer . der Diazoverbindungen nicht brauchbar sind, doch deren Piperidin- ıdungen, also Salze mit organischer Base, gute Resultate geben, indem ıuf diesem Wege die Fluorverbindungen leicht und in reichlicher Menge nen lassen.

Vermischt man z. B. eine wässerige Lösung von Diazobenzolchlorid mit riger Piperidinlösung, so erhält man quantitativ Benzoldiazopiperidid. giefst man die lufttrockene zerriebene Verbindung mit konzentrierter säure, so tritt bald stürmische Reaktion ein, und nach der Gleichung

$$C_6H_5N{=}N{-}NC_5H_{10} + 2\,FlH = C_6H_5Fl + N_2 + NHC_5H_{10}.FlH$$

t sich Fluorbenzol nebst flufssaurem Piperidin und Stickstoff. Wegen Leichtflüchtigkeit des Fluorbenzols ist ein mit guter Kältemischung um- ner Schlangenkühler zu verwenden, dessen Ende durch eine Glasröhre uecksilber taucht, und wegen der heftigen Einwirkung verarbeitet man t mehr als 10 g Benzoldiazopiperidid auf einmal, die mit 20—30 ccm re übergossen werden.

VALENTINER und SCHWARZ[3] haben dann ausführlich die Gründe dar- gt, aus denen alle vorbeschriebenen Verfahren der Fluorierung höchstens geringe Mengen fluorierter Körper, wie sie für Laboratoriumszwecke aus- hen, in Betracht kommen können. Das brauchbarste von ihnen ist noch WALLACHsche, das also auf der Zersetzung der getrockneten Diazopiperidid- bindungen mit Flufssäure beruht. Will man über die Grenze eines Labora- iumsversuches hinausgehen, so erweist sich aber auch dieses Verfahren als ausführbar. Mehr als 10—15 g der Diazopiperididverbindung auf einmal Reaktion zu bringen, ist nicht möglich, da die Zersetzung äufserst stürmisch, explosionsartig verläuft und nur in geschlossenen, unter Druck stehenden fäfsen vorgenommen werden kann. Es würde bei der Vorsicht, mit welcher an arbeiten mufs, über eine Woche Zeit notwendig sein, um ein einziges Kilogramm einer Fluorverbindung nach obigem Verfahren zu fabrizieren.

Betrachtet man weiter die Methode von EKBOM und MAUZELIUS, so hat an also fluorwasserstoffsaures Naphtylamin mit Kaliumnitrit in offener Platin-

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 1. 395. — [2] *Ann.* 235. 258. — [3] *D. R.-P.* 96153.

schale zu erhitzen und erhält unter starker Gasentwickelung Fluornapht
Fafst man die praktische Ausführung dieser Methode ins Auge, so fi
man hier eigentlich alle Bedingungen erfüllt, die das Scheitern dieses Flu
rungsverfahren von vornherein garantieren. Denn nur gemäfsigte Reakt
Arbeiten in geschlossenen Gefäfsen, wenig Hitze und möglichste Verdünn
das sind die hauptsächlichsten Faktoren, mit denen man bei der gro
Flüchtigkeit der fluorierten aromatischen Kohlenwasserstoffe zu einem brau
baren Fluorierungsverfahren zu gelangen hoffen kann. Nach der Ent
MAUZELIUSschen Methode in geschlossenen Gefäfsen zu arbeiten ist e
unmöglich, da ein unbezwingbares Schäumen auftritt, wodurch die Röh
zugesetzt und die Apparate durch den sich steigernden Druck zertrüm
werden.

VALENTINER und SCHWARZ stellten aber nunmehr fest, dafs Di
chloride in wässeriger Lösung direkt zur Herstellung von im Kern fluori
Verbindungen verwendet werden können, was man, wie aus den vorangeh
mitgeteilten Methoden ersichtlich, bis dahin für nicht recht möglich gehal
zu haben scheint. Damit ist jetzt ein Weg gebahnt, auf dem man leicht u
in kürzester Zeit organische Fluorverbindungen in beliebig grofsen Qua
täten erhalten kann. Das Verfahren beruht somit auf der Zersetzung
wässerigen Diazochloridlösung mit Flufssäure, entspricht also dem Arbei
mit der Jodwasserstoffsäure unter gleichen Verhältnissen. Die bei d
früheren Methoden zur Darstellung von Fluorverbindungen auftretende s
mische Zersetzung der betreffenden Diazoverbindungen wird durch die st
wässerige Verdünnung dermafsen gemildert, dafs selbst bei Chargen von
bis 20 kg der Zerfall allmählich und absolut ruhig verläuft. Die prakti
Ausführung gestaltet sich darnach beispielsweise wie folgt:

10 kg Anilin werden in ein Gemisch von 32,5 kg Salzsäure und 20
Wasser unter gutem Umschütteln eingetragen und die gut abgekühlte Lös
des salzsauren Anilins wird mit 7,53 kg Nitrit diazotiert. Die Diazochloridlö
wird darauf zusammen mit 20 kg Flufssäure in einen doppelwandigen Ke
gebracht, der mit Kugelkühler und einem Rohr versehen ist, welche
zwei hintereinander folgende in Eis stehende Wasserbehälter führt. I
erwärmt nun den Kessel vorsichtig, bis die Reaktion unter Stickstoffentwi
lung beginnt, und steigert die Hitze erst gegen Ende der Reaktion.

Steigen keine Stickstoffblasen im vorgelegten Wassercylinder mehr
so ist der Prozess beendet. Das Reaktionsgemisch wird darauf neutralis
das gebildete Öl abgehoben, durch Wasserdampf übergetrieben und d
fraktionierte Destillation vollkommen gereinigt. Die gröfste Menge des
bildeten Fluorbenzols findet sich gewöhnlich im letzten Vorlagegefäfse,
ist bereits so rein, dafs sie direkt beim Siedepunkt 85° überdestilliert wer
kann.

Als anderes Beispiel diene, dafs man zur Darstellung von Difluordiphe
9,2 kg Benzidin mit einer Mischung von 13,8 kg konzentrierter Salzsä
und 20 kg Wasser versetzt, und die abgekühlte Masse mit 7 kg Natri
nitrit diazotiert. Die klare Lösung des entstandenen Tetrazochlorides w
hierauf in heifse Flufssäure eingetragen, und nach beendeter Reaktion
Difluordiphenyl mit Wasserdämpfen übergetrieben, es bildet Blättchen
Schmelzpunkt 87°.

Flufssaures Kalium.

UMAS[1] erhielt beim Erwärmen von methylschwefelsaurem Kalium mit alium Methylfluorid

$$CH_3—SO_4K + KFl = CH_3Fl + K_2SO_4.$$

REMY[2] hat dann das gasförmige Fluormethyl und Fluoräthyl durch lation von ätherschwefelsaurem Kalium mit saurem flufssaurem Kalium stellt

$$SO_4<^{K}_{CH_3} + HFlKFl = K_2SO_4 + HFl + CH_3Fl.$$

Die Umsetzung verläuft jedenfalls komplizierter als diese Gleichung bt, denn als SEUBERT[3] Fluoräthyl nach dieser Methode darstellte, mufste von der bis zu 25 % beigemischten Kohlensäure durch Ätzkali befreien. BORODINE[4] destillierte Benzoylchlorid mit dem sauren Kaliumsalz aus Platinretorte und erhielt so das Benzoylfluorid als eine bei 161° siedende Glas wenig angreifende Flüssigkeit.

Im vorangehenden finden wir genauere Angaben über:

ylfluorid S. 425.
rbenzoesäure S. 421.
rdiphenyl S. 424.
äthyl S. 421. 425.
Fluorbenzoesäure S. 423.
Fluorbenzol S. 423.
Fluorbenzolsulfosäure S. 422.
Fluorkohlenstoff S. 421.
Fluormethyl S. 425.
Fluornaphtalin S. 422.
Fluornaphtalinsulfosäure S. 422.
Fluoroform S. 421.
Methylenfluorid S. 421.

Die Austauschbarkeit der Halogene in den Verbindungen und die Darstellung gemischt halogenisierter Körper.

meines über die Einwirkung fremder Halogene auf bereits halogenisierte Körper.
uschbarkeit der Halogenatome und ihr verschiedenes Verhalten auch je nach den homologen Resten, mit denen sie verbunden sind.
n- und chlorhaltige Verbindungen.
n- und jodhaltige Verbindungen.
r- und jodhaltige Verbindungen.

Über das Allgemeinverhalten von halogenisierten Körpern gegen fremdes logen weifs man etwa folgendes (siehe auch Seite 324).

Die Einwirkung von Brom und Chlor auf Jodverbindungen in der ttreihe verläuft gleichartig. Beide verdrängen das Jod, während andererits Brom durch Chlor[5] nicht verdrängt wird. Weiter zeigt die Bildung der dchloride in der aromatischen Reihe, dafs das Chlor hier das Jod zu-

---

[1] *Ann.* 15. 59. — [2] *Cr.* 38. 393. — [3] *B.* 18. 2646.
[4] *Repert. de chim.* 1862. 336. — [5] *J. pr. Ch.* 2. 34. 104.

nächst nicht verdrängt. VICTOR MEYER liefs hierauf durch HIRZ[1]
Frage entscheiden, wie sich in dieser Reihe das Brom verhält, da es
Jodidchloriden analoge Verbindungen nicht bildet.

Es zeigte sich, dafs es auf aromatische Jodverbindungen im allgem
glatt substituierend wirkt, ohne, wie in der Fettreihe, Jod zu verdrä
aber auch ohne, wie Chlor in der aromatischen Reihe, Additionsprodukte zu li

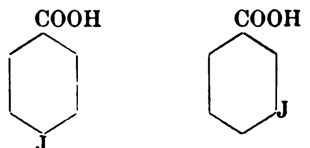
Bei allen Jodverbindungen, bei welchen eine, den Bromeintritt
günstigende Stelle offen ist, tritt die Bromierung leicht ein und liefert
ein einheitliches Jodbromprodukt, z. B. beim Jodbenzol, α-Jodnaphtalin u.

Sind mehrere solcher Stellen frei, so geht die Reaktion stürmisch
sich, und es bildet sich dabei ein Gemenge der möglichen Isomeren, wi
das β-Jodnaphtalin

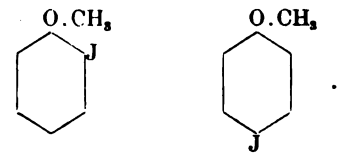
J

nachgewiesen wurde.

Wenn kein begünstigter Ort unbesetzt ist, so tritt entweder das I
nur sehr unvollständig ein, wie bei dem p-Jodtoluol, oder es verdrängt
geeigneten Bedingungen das Jod aus der Verbindung, wie bei der p-
m-Jodbenzoesäure



Dazwischen stehen solche Körper, bei welchen je nach den Bedingu
das Brom sich substituiert oder das Jod austreibt, wie bei dem o- und p-Jod



Auch Chlor kann, wenn die Substitutionsfähigkeit der Substanz
nügend grofs ist, neben Jod und Brom eintreten, wobei dann in
geordnetem Mafse ein Jodidchlorid gebildet wird, wie bei dem m-Jod
anisol, welches ein Chlorbromjodanisol $C_6H_2.ClBrJ.OCH_3$ liefert.

Die Austauschbarkeit der Halogene und ihr verschiedenes Verhalten je nach den homologen Resten, mit denen sie verbunden sind.

In sehr vielen Fällen pflegt man, betreffs späterer Austauschbarkeit
in den betreffenden Körpern vorhandenen Halogenatome als gleich gee
für diesen Zweck gegen in entsprechende Reaktion gebrachte Gruppen
zusehen, und so z. B. zwischen Bromäthyl und Jodäthyl wenig Untersc

[1] *B.* 29. 1404.

sachen, während der niedrige Siedepunkt des Chloräthyls 12° im ratorium meist als störend angesehen wird, und es deshalb weniger beist.

Aber eine alkoholische Lösung von Chloräthyl wird z. B. selbst beim en mit Silbernitratlösung nicht verändert, während Bromäthyl unter n Umständen Salpetersäureäthylester nebst Bromsilber liefert.

FISCHER[1] fand, dafs ein Gemisch von gleichen Molekülen Phenylhydrazin Jodäthyl sich nach einiger Zeit von selbst erwärmt, und die Einwirkung gröfseren Mengen so heftig wird, dafs die ganze Masse unter explosionser Gasentwickelung sich zersetzt. Beim Erhitzen eines Gemenges von hen Molekülen Base und Bromäthyl aber am Rückflufskühler wird die tion ohne Gefahr in wenigen Stunden zu Ende geführt, und nach begter Reaktion erstarrt die Lösung zu einem Magma von Krystallen.

V. MEYER[2] teilt mit, dafs beim Propylieren des Benzylcyanids Brompyl gar nicht, Jodpropyl dagegen sehr leicht alkylierend auf das Benzylnid einwirkt.

VICTOR MEYER[3] fand weiter im Laufe der zahlreichen Synthesen mit Hilfe nischer Halogenverbindungen, die er bei seinen Untersuchungen über die ative Natur organischer Radikale und die Existenz wahrer Nitrosokörper führte, dafs der Chloressigester sich zuweilen gänzlich verschieden vom m- und Jodessigester verhält. Das zeigte sich deutlich in seinem Veren gegen Desoxybenzoin, mit welchem dieser so unregelmäfsig und wenig t reagiert, dafs er nach lange fortgesetzten Versuchen schon anfing die führbarkeit des Restes $CH_2.COOC_2H_5$ in das Desoxybenzoin zu bezweifeln, er fand, dafs die Reaktion in völlig glatter Weise mit Brom- oder Jodgester durchgeführt werden kann. Ähnliche Beobachtungen hat schon ter E. v. MEYER[4] bei Synthesen mit Bromessigester gemacht. V. MEYER raschte die Thatsache besonders deshalb, weil es nach seinen Erfahrungen den Synthesen mit Malon- und Acetessigester meist ziemlich gleichgültig welches der drei Halogene in Reaktion gebracht wird.

BISCHOFF[5] fand, dafs man zu verschiedenen Produkten kommt, je nachn man auf ein Molekül Natriummalonsäureester ein Molekül Tetrachloräthan r Tetrajodäthan wirken läfst.

Äthylenchlorid und Natriummalonsäureester[6] liefern Butantetrakarbonreester

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + 2CHNa\begin{matrix} \diagup COO.C_2H_5 \\ \diagdown COO.C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2-CH<\begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} \\ | \\ CH_2-CH<\begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} \end{matrix} + 2NaCl.$$

Äthylenbromid giebt weit schlechtere Ausbeuten, während Äthylenjodid ch mit dem Natriummalonsäureester schon in Kälte lebhaft unter Entweichen n Äthylen und Bildung von Acetylentetrakarbonsäureester

$$\begin{matrix} CH<\begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} \\ | \\ CH<\begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} \end{matrix}$$

setzt.

---

[1] *B.* 9. 885. — [2] *Ann.* 250. 153. — [3] *B.* 21. 1292.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 19. 487. — [5] *B.* 28. 2832. — [6] *J. pr. Ch.* 2. 45. 479.

Das Trimethylen $CH_2\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$ verbindet sich mit Brom langsam
Additionsprodukt Trimethylenbromid $CH_2Br—CH_2—CH_2Br$.

$$C_3H_6 + Br_2 = C_3H_6Br_2.$$

Chlor wirkt dagegen im Sonnenlicht explosionsartig ein und li
zerstreuten Tageslicht sogleich das Substitutionsprodukt Dichlortri
$CCl_2\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$.

$$C_3H_6 + Cl_2 = C_3H_4Cl_2 + 2HCl.$$

Zum Trimethylenchlorobromid, von dem wir hernach noch hören, ka
natürlich auf diesem Wege überhaupt kaum kommen. Man erhält
wichtige Verbindung aber durch Einwirkung von Quecksilberchlorid
methylenbromid oder durch Addition von Bromwasserstoffsäure a
chlorid (siehe also weiterhin).

Vielleicht ist das Verhältnis von Jodmethyl zu Jodäthyl ein ä
wie das zwischen Methylalkohol und Äthylalkohol. Es kann doch
Zweifel unterliegen, dafs ersterer für viele Zwecke brauchbarer als letz
z. B. schon hinsichtlich der Lösungsfähigkeit für in Reaktion zu b
anorganische Salze, worüber wir im allgemeinen Teil ausführliches hör
so mag auch Jodmethyl manches ermöglichen, wenn Jodäthyl nicht z
führen will.

Die Anfangsglieder der Gruppen nehmen ja oft eine Art von Au
stellung ein. Denken wir z. B. an die Ameisensäure im Verhält
Essigsäure von denen die erstere doch ebensowohl Aldehyd wie S
$H—C=O$ (mit OH), und ebensogut Oxyformaldehyd heifsen könnte, während di
mit einem Aldehyd nichts mehr zu thun hat. $CH_3—C\langle{}^{O}_{OH}$.

So ist es auch bekannt, dafs Vinylbromid[1] $CH_2=CHBr$, also d
Glied einer Reihe, mit seinem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom sch
als andere Alkylhalogenide und in der Regel in anderem Sinne r
während Äthyljodid $CH_3—CH_2J$ bei vielen Reaktionen durch Al
$CH_2=CH—CH_2J$ trotz dessen ebenfalls doppelt gebundenem Kohlenst
ersetzt werden kann, ohne dafs die Reaktionen anders verlaufen. De
wird Allyljodid im allgemeinen dem Vinylbromid vorzuziehen sein.

Alkylierungen verlaufen nun einmal erfahrungsgemäfs oft bei Verw
von Jodmethyl glatt und rasch, dagegen bei Verwendung von Haloge
propyl u. s. w. weniger glatt und vollständig. Ganz besonders falle
Thatsachen bei der Alkylierung des Trimethyltrimethylentrisulfons in die
welches nach BAUMANN und FROMM[2] durch Jodmethyl und Kalilauge
in der Kälte quantitativ in sein trimethyliertes Derivat übergeführt wird

[1] *B.* 29. 693. — [2] *B.* 22. 2608.

dieselbe Substanz durch Jodäthyl oder Jodallyl und Kalilauge selbst bei ndung von Wärme nur zum Teil alkyliert und durch kohlenstoffreichere :ale der aliphatischen Reihe gar nicht substituiert werden kann. Nimmt ıier die Reaktionsfähigkeit mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Radikale ɔ gilt das nach FROMM[1] in diesem Falle, dem aber viele ähneln mögen, ür die aliphatische, nicht für die aromatische Reihe, denn Benzylchlorid —CH_2Cl (Phenylmethylchlorid) nähert sich in seinem Verhalten am en dem Methylchlorid. Alkylierungen verlaufen bei Verwendung von ylchlorid nach ihm meist glatt und quantitativ. Sicher ist jedoch, wie ›ei der Estergewinnung aus Salzen und Halogenalkyl sehen werden, dafs yljodid dem Benzylchlorid an Umsetzungsfähigkeit wiederum weit überı ist, worauf gleich hier hinzuweisen nicht unterlassen werden soll.

Was hier FROMM vom Verhältnis der Reaktionsfähigkeit des Benzylrids zum Methylchlorid sagt, scheint ganz allgemein gültig zu sein, d. h. rend gerade Kohlenstoffketten mit wachsender Länge immer schwerer das ogen belasten, es immer weniger beweglich machen, scheinen die, sozusagen geschlossenes Ganze, seitwärts stehenden Ringe diesen Einfluss nicht ausɔen, sind doch Äthylenbromid und o-Xylylenbromid

$$CH_2.Br - CH_2.Br \qquad C_6H_4(CH_2.Br)(CH_2.Br)$$

ı als gleich zu erachtender Reaktionsfähigkeit.

Weiteres über das verschiedene Verhalten, verschieden halogenisierter rbindungen finden wir noch im Abschnitt über Esterbildung, siehe deshalb ch dort.

Aus dem vorangehenden ersehen wir, dafs die verschiedene Reaktionsfähigkeit der einzelnen Halogene sich somit auch in den organischen halogenisierten Verbindungen erhält, d. h. auch hier zum Vorschein kommt. amit kommen wir nun auf das eigentliche Thema dieses Abschnittes, nämlich f die Vorteile, die es bieten kann, gemischt halogenisierte Körper herzustellen, bei denen man hernach das eine Halogenatom, nämlich das leichter agierende, durch eine Gruppe ersetzen kann, ohne dafs schon das andere alogenatom mit in Wirksamkeit tritt, welches dann seinerseits später unter deren Bedingungen gegen eine weitere Gruppe ausgetauscht wird.

Von HENRY[2] liegen z. B. ausführliche Untersuchungen über die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Halogene in den gemischten Haloidäthern vor. Weiter sei hier auch an die Synthese des Taurins mittels Äthylenchlorobromids[3] durch JAMES erinnert. Bei dieser wird erst das Brom ersetzt, und der so erhaltene Chlorkörper hernach ins Taurin übergeführt.

Ausführlicher seien die Anfangsreaktionen der so übersichtlichen Synthese des Piperidins durch GABRIEL[4] hier wiedergegeben, die auf der Verwendung von Trimethylenchlorobromid beruht.

---

[1] *B.* 28. 1302. — [2] *B.* 16. 1366. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 20. 351.
[4] *B.* 25. 418.

Er ging vom Phenolnatrium aus, das er sich aus Natriumalkohol Phenol bilden liefs, und liefs auf dieses in der absolut alkoholischen I Trimethylenchlorobromid wirken

$$C_6H_5ONa + Br(CH_2)_3Cl = NaBr + C_6H_5O.(CH_2)_3Cl.$$

So kam er, indem nur das Bromatom mit dem Natrium reagiert, das atom sich aber an der Reaktion nicht beteiligt, zum γ-Chlorpropylphen $C_6H_5O—CH_2—CH_2—CH_2Cl$. Die Ausbeute betrug 55 % der Theorie.

Auf diesen Ester liefs er jetzt Natriummalonsäureester wiederum i solutem Alkohol einwirken

$$C_6H_5O.(CH_2)_3Cl + NaCH(COO.C_2H_5)_2 = NaCl + C_6H_5O.(CH_2)_3.CH.(COO.C$$

und erhielt den γ-Phenoxypropylmalonsäureester in einer sehr reich Ausbeute, indem also erst bei dieser zweiten Reaktion das Chloratom d sprünglichen Trimethylenchlorobromids ausgetauscht wurde. Durch Vers kam er von diesem aus zur freien γ-Phenoxypropylmalonsäure $C_6H_5O—C$ $CH_2—CH_2—CH.(COOH)_2$, welche beim Erhitzen leicht einmal Kohle verliert, wie das ja alle Säuren thun, bei denen 2 Karboxylgruppen an Kohlenstoffatom sitzen. Das führt zur δ-Phenoxyvaleriansäure $C_6H_5O—C$ $CH_2—CH_2—CH_2—COOH$. Die weitere Fortführung der Synthese w wir, als nicht in den Rahmen des Buches fallend, hier nicht wiedergeb

Wir gehen nunmehr zur Darstellung gemischt halogenisierter Körper welche wir in folgender Reihenfolge betrachten wollen:

Brom- und chlorhaltige Verbindungen
Brom- und jodhaltige Verbindungen
Chlor- und jodhaltige Verbindungen.

Brom- und chlorhaltige Verbindungen.

Ganz allgemein mufs man zu Brom und Chlor enthaltenden Kö durch Addition von Brom oder Bromwasserstoff an ungesättigte chlorh Verbindungen und von Chlor oder Chlorwasserstoff an ungesättigte bromh Verbindungen kommen.

SIMPSON[1] bereitet sich eine Chlorbromlösung in der Weise, dafs er Brom in 120 g einer Mischung von gleichen Raumteilen starker unterchl Säure und Wasser löst, und in diese mit Eis gekühlte Lösung Chl zur Sättigung leitet. Läfst man in die so bereitete Lösung Äthylengas so erhält man Chlorbromäthylen C_2H_4BrCl.

JAMES[2] löste 200 g Brom in 1 kg eines Gemisches von gleichen Vo Salzsäure und Wasser und leitete unter Kühlen mit Eis Chlor bi Sättigung ein; dann wurde Äthylen eingeleitet, und das abgeschiede durch Destillation gereinigt; es wurden 140 g Äthylenchlorobromid erl

Läfst man Allylbromid C_3H_5Br einige Tage mit der Lösung steh erhält man Chlordibromallyl $C_3H_5Br_2Cl$. Geht man hierbei vom Allyl C_3H_5Cl aus, so kommt man zum Dichlorbromallyl $C_3H_5Cl_2Br$.

[1] *J. B.* 1878. 413. — [2] *B.* 16. 79.

ɔUL[1] kam zum Trimethylenchlorobromid, als er Allylchlorid mit bei esättigter Bromwasserstoffsäure 7 bis 8 Stunden auf 100° erhitzte. etzung war in dieser Zeit aber noch keine vollständige geworden. erte Destillation lieferte es rein:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HBr = CH_2Br{-}CH_2{-}CH_2Cl.$$

sNER[2] brachte Äthylenbromid im molekularen Verhältnis mit Antimonrid zusammen. Nach kurzer Zeit beginnt eine Reaktion, die nach m Erwärmen bald beendigt ist. Er gofs dann das Gemisch in erte Salzsäure, die die Antimonverbindungen in Lösung hält, und und rektifizierte das abgeschiedene Öl, welches sich als symme-Äthylenchlorobromid erwies:

$$2C_2H_4Br_2 + SbCl_5 = 2CH_2Cl{-}CH_2Br + SbCl_3 + Br_2.$$

EDEL und SILVA[3] kamen, indem sie auf das Propylenbromid ·CH_2—CH_2Br Quecksilberchlorid $HgCl_2$ wirken liefsen, zum Trime-orobromid CH_2Cl—CH_2—CH_2Br, welches wohl die beste Darstellung sein wird.

ıt man zu 20 g Acetylenchlorojodid, welche sich unter Wasser be-3 g Brom langsam fliefsen, so erhält man nach PLIMPTON[4]

$$C_2H_2ClJ + Br_2 = C_2H_2ClBr + BrJ$$

:hlorobromid.

ıRY[5] liefs auf Äthylenchlorojodid einen grofsen Überschufs von Brom Dreifache der Theorie einwirken, weil bei geringeren Mengen die Um-ıicht quantitativ ist. Das Gemisch der beiden Flüssigkeiten erhitzt fast zum Sieden. Trotzdem findet keine Bromwasserstoffentwickelung d man erhält durch fraktionierte Destillation Äthylenbromochlorid.

$$CH_2Cl{-}CH_2J + Br_2 = CH_2Cl{-}CH_2Br + BrJ.$$

ıer Weise wirkt das Brom auf Chlorjodpropylalkohol $C_3H_5ClJ.OH$ əht dadurch in Chlorbrompropylalkohol über.

ZEL[6] liefs Chloräthyl mit dem nötigen Brom in zugeschmolzenen rochenlang im Sonnenlicht stehen. Es hatte sich Chlordibromäthan $ClBr_2$ gebildet. Daneben waren aber auch CH_2Br—$CHClBr$ sowie ers substituierte Äthane entstanden.

Körpern der aromatischen Reihe wird man ganz allgemein die ge-Nitrokörper in Chlorbromkörper überführen können, indem man sie ıkörpern reduziert, diese diazotiert und mit Kupferbromür behandelt. rird man gebromte Nitrokörper durch schliefsliche Behandlung mit lorür in Chlorbromkörper verwandeln können.

der Beständigkeit der aromatischen Verbindungen wird man auch Körper direkt mit Brom, gebromte Körper direkt mit Chlor be-können. So erhält man nach WILLGERODT[7] Chlorbromxylol C_6H_2. $H_3)_2$, wenn man zu 10 g Chlor-p-Xylol etwas Eisenfeile fügt und

---

3. 1874. 498. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 13. 421. — [3] *J. B.* 1874. 498.
Ch. 41. 393. — [5] *B. Par.* 42. 263. — [6] *Ann.* 195. 196.
r. Ch. 2. 39. 403.

dann 10 g Brom einträgt. Leitet man in die eisessigsaure Lösung 3,5-Dibromanilin nach LANGER[1] die genügende Chlormenge, so erhält 2,4,6-Trichlor-3,5-Dibromanilin $C_6Cl_3Br_2.NH_2$. Man kann dann z. B. n der Diazoreaktion den Amidorest gegen Wasserstoff austauschen, und so Trichlordibrombenzol kommen.

JUVALTA[2] kommt folgender Art zum Dichlordibromphtalsäureanhy Die Gründe für diese Art des Arbeitens haben wir bei seiner Darstellung Tetrachlorphtalsäureanhydrids mitgeteilt.

10 kg Dichlorphtalsäureanhydrid werden in 50 kg rauchender Sch säure von 50 bis 60% Anhydridgehalt gelöst, dann auf 60° erwärmt allmählich mit 15 kg Brom versetzt. Die weitere Verarbeitung erfolgt g so, wie es beim JUVALTAschen Verfahren für die Darstellung des Tetral phtalsäureanhydrids angegeben ist. Auch dies Dichlordibromphtalsäureanh sublimiert unzersetzt in Nadeln.

Brom- und jodhaltige Verbindungen.

SIMPSON[3] bereitet sich Bromjod durch Eintragen von mehr als ein fein gepulvertem Jod in ein mit der sechsfachen Menge Wasser vermi Mol. Brom. Die wässerige Bromlösung wird unter äufserlicher Kü während des Eintragens von Jod tüchtig umgerührt. Die erhaltene sch Lösung wird durch Absetzen und Dekantieren vom ungelösten Jod get Leitet man in diese Lösung Äthylen, so scheidet sich ein Öl ab, welches als Bromjodäthylen C_2H_4BrJ erweist

$$CH_2 = CH_2 = CH_2Br—CH_2J.$$

Wird in gleicher Weise Propylen eingeleitet, so erhält man Bro propylen C_3H_6BrJ.

LAGERMARCK[4] kam zum Äthylidenbromojodid $CH_3—CHBrJ$ schli folgender Art. Schon PFAUNDLER und REBOUL hatten die Verbindung Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in der Kälte auf Bromäthylen C dargestellt. Er fand aber, dafs die Verbindung viel leichter erhalten wenn man anstatt wässriger Jodwasserstoffsäure das wasserfreie Gas auf vinyl $CH_2 = CHBr$ wirken läfst. Die Reaktion geht jedoch nicht vor wenn man einfach gasförmige Jodwasserstoffsäure und Bromvinyl in G durch ein mit Glasscherben gefülltes U-förmiges Rohr leitet. Selbst dieses in siedendem Wasser hängt, bilden sich nur Spuren der Verbi Wenn aber trockenes Jodwasserstoffgas längere Zeit unter Druck auf Bro einwirkt, tritt leicht Verbindung ein. Deshalb gab er eine abgewogene Jodphosphor PJ_3 in ein Einschmelzrohr, dann eine Kugel, die vollk mit dem zu dessen Zersetzung nötigen Wasser gefüllt war. Ein Reage in dem sich die berechnete Menge Vinylbromid befindet, schiebt man (und schmilzt zu. Nunmehr kommt das Ganze in eine Kältemischu gefrierende Wasser sprengt die Kugel, und nach dem Herausnehm der Kältemischung zerlegt das schmelzende Eis den Jodphosphor. Nac

[1] *Ann.* 215. 119. — [2] *D. R.-P.* 50177.
[3] *B.* 7. 131. — [4] *B.* 7. 912.

he ist aller Jodwasserstoff absorbiert, und man erhält sehr reines Äthylbromojodid

$$CH_2{=}CHBr + HJ = CH_3{-}CHBrJ.$$

diese Art wurden mehrere hundert Gramm von ihm dargestellt.

Weiter erhielt REBOUL,[1] als er Vinylbromid $CH_2{=}CHBr$ mit bei $+4^0$ ttigter Jodwasserstoffsäure auf 100^0 erhitzte, in kurzer Zeit Äthylennojodid $CH_2J{-}CH_2Br$.

HENRY[2] kommt zum Bromjodmethan CH_2BrJ, indem er Methylenjodid einer unzureichenden Menge Brom oder besser Bromjod behandelt, und Produkt durch fraktionierte Destillation reinigt. Es ist eine farblose, sehr were Flüssigkeit vom Siedepunkt 139^0.

HIRTZ[3] fand, dafs Brom in ähnlicher Weise auf Jodbenzol wirkt, wie Benzol. Er führte deshalb die Bromierung in gleicher Weise aus, und n so zum p-Jodbrombenzol.

Die Bromierung von p-Jodtoluol geht, wie er fand, nur sehr langsam statten. Es ist nötig, von Anfang an Halogenüberträger zuzufügen. Man ält ein zwischen 250 und 265^0 nicht ganz unzersetzt siedendes Öl, das h als Bromjodtoluol erwies.

Die Einwirkung von Brom auf m-Jodtoluol ist aufserordentlich heftig. wurden daher keine Halogenüberträger benutzt, ja die Reaktion mufste rch Kühlen mit Eiswasser gemindert werden. Es resultierte ebenfalls ein omjodtoluol. Das o-Jodtoluol erwies sich hinsichtlich der Bromeinwirkung s zwischen der p- und m-Verbindung stehend. Es brauchte erst zum hlufs ein Halogenüberträger zugefügt zu werden. Auch hier bildete sich s Jodbromtoluol.

Die Fortsetzung seiner Untersuchungen ergab, dafs sich p-Jodbenzoesäure cht bromieren läfst, sondern in p-Brombenzoesäure übergeht, ebenso verhielt ch m-Jodbenzoesäure, dagegen ergab o-Jodbenzoesäure, mit Brom auf 180^0 hitzt, die 2-Jod-5-Brombenzoesäure.

BENEDIKT und SCHMIDT[4] erhielten durch Kochen von 1 Teil Tribromhloroglucin mit einer Lösung von 1 Teil Jodkalium in 15 Teilen Wasser romdijodphloroglucin $C_6BrJ_2(OH)_3$.

Schliefslich sei wieder darauf hingewiesen, dafs, wenn man von bromltigen Diazokörpern ausgeht, die Jodwasserstoffsäure zu gemischt halogenierten Körpern führen wird.

Als SILBERSTEIN[5] z. B. eine wässerige Lösung des Tribromdiazobenzoltrats mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure versetzte, schied sich unter ürmischer Stickstoffentwickelung Tribromjodbenzol $C_6H_2Br_3J$ aus.

Chlor- und jodhaltige Verbindungen.

Chlor und Jod gleichzeitig enthaltende Verbindungen wird man durch ldition von Chlor (Jod) oder Chlorwasserstoff (Jodwasserstoff) an Jod-(Chlor-)

[1] *Ann.* 155. 215. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 32. 431. — [3] *B.* 29. 1405.
[4] *M. Ch.* 4. 605. — [5] *J. pr. Ch.* 2. 27. 119.

haltige ungesättigte Verbindungen erhalten können. Auch wird man d
Einwirkung von Jodwasserstoff auf chlorhaltige Diazoverbindungen zu
können u. s. w.

Die meisten Chlor und Jod gleichzeitig enthaltenden Verbindungen wer
aber mittels Chlorjod oder Chlorjodsalzsäure erhalten.

SIMPSON,[1] der das Chlorjod zuerst zu Additionszwecken an ungesätti
Verbindungen benutzt hat, leitete Äthylengas in eine wässerige Chlorjodlö
wobei sich das Additionsprodukt, das Äthylenchlorojodid $CH_2Cl—CH_2J$,
Öl am Boden abschied, welches fraktioniert wurde.

Nach SABANEJEFF[2] wird Acetylen von einer wässerigen Lösung
Chlorjod um so besser absorbiert, je konzentrierter diese ist. Doch geben
konzentrierte Lösungen wiederum zur Entstehung gemischter Produkte V
anlassung, welche sich schwer trennen lassen. Am besten bewährte
folgendes Verfahren. Jodpulver wird mit dem sechsfachen Gewicht Wasser
gossen und unter Abkühlen und Rühren Chlor bis zur völligen Sättigung
geleitet, die Flüssigkeit sodann noch mit etwas Jod digeriert und von den
ungelöstem Rest abgegossen. Die Absorption des Acetylens erfolgt imm
nur langsam, völlige Entfärbung tritt niemals ein. Das sich abscheidende
ergiebt bei der Fraktionierung nach entsprechender Vorbehandlung et
Acetylendichlorid und viel Acetylenchlorojodid. 300 g Jod lieferten näm
412 g Rohprodukt, aus denen 20 g Acetylendichlorid $CHCl=CHCl$, 250
Acetylenchlorojodid vom Siedepunkte 114—118° und 70 g nicht destillierba
Produkt gewonnen wurden.

HOLAND[3] erhitzte 6,3 g Methylenchlorid mit 38 g Jod und 24 g Br
was 4 Mol. BrJ entspricht, etwa 6 Wochen lang im Rohr bis auf 180°.
hatte sich viel Jodwasserstoff gebildet. Durch Wasserdampfdestillation wu
ein Öl erhalten, dessen fraktionierte Destillation das bei 131° siedende D
chlorjodmethan $CHJCl_2$ sowie das bei 185° übergehende zu Krystallen
starrende Dichlordijodmethan CJ_2Cl_2 ergab.

PATERNO und PERATONER[4] erhielten durch Erhitzen von Acetylenjo
$C_2H_2J_2$ mit 2 Teilen Quecksilberchlorid und Alkohol auf 180—190° währ
10 Stunden und Destillieren des Produkts mit Wasserdampf Acetylenchlorojo
$CHCl:CHJ$.

SCHLAGDENHAUFEN[5] fand, daſs wenn man Jodoform CHJ_3 mit ätherisch
Quecksilberchloridlösung auf 150° erhitzt, man Chlorojodoform also Dichlo
jodmethan $CHJCl_2$ erhält.

KEHRMANN und TIESLER[6] erhielten Jodchlordioxychinon

O
Cl OH
HO J ,
O

indem sie die starkangesäuerte Lösung des Chlordioxychinons tropfenwei
mit der im richtigen Verhältnis gemischten Lösung von Jodkalium und jod

[1] *Ann.* 127. 372. — [2] *Ann.* 216. 264. — [3] *Ann.* 240. 233.
[4] *J. B.* 1890. 873. — [5] *J. B.* 1856. 576. — [6] *J. pr. Ch.* 2. 40. 487.

Chlorjodsalzsäure im Flüssigkeitsvolum berechnen. Die Versuche, od aus der wässerigen Flüssigkeit an Zimtsäure C_6H_5—CH—CH— zulagern, führten nicht zum Ziel, da Umlagerungen eintraten. Darsuchte er die Phenylchlorjodpropionsäure C_6H_5—CHCl—CHJ— hlorjodzimtsäure) unter Ausschlufs von Wasser zu erhalten. Nach BERGER läfst sich die Chlorjodsalzsäure der wässerigen Lösung undurch Äther entziehen. Diese ätherische Lösung führte dann zum chdem sie mit Chlorcalcium getrocknet war, wurde darin eine etwas als die molekulare Menge Zimtsäure aufgelöst. Zunächst war keinerlei emerkbar. Die Lösung wurde sodann im Exsikkator neben Schwefel-Kalihydrat verdunsten gelassen. In dem Mafse als der Äther verchieden sich aus der gelben Flüssigkeit Krystalle aus, die sich aber ure erwiesen. Nachdem durch weiteres Verdunsten des Äthers der ai dicker geworden war, begann sich Chlorwasserstoff zu entwickeln, eitig die Bildung des Additionsproduktes. Nunmehr wurde jedesmal ne ätherische Lösung bis zur beginnenden Zersetzung der Chlorjodabdestilliert, und dann erst Zimtsäure in feinstgepulverter Form in i. Man läfst hernach unter der Gloke stehen, bis kein Chlorwasserentweicht, löst das trockene Krystallmehl in Chloroform, fällt mit nd kommt so zur krystallisierten Phenylchlorjodpropionsäure, die längerer Berührung mit Wasser, beim Erwärmen mit ihm auf 70° Phenyljodmilchsäure C_6H_5—CH.OH—CHJ—COOH übergeht.

IAR[3] hat zuerst auf die Anlagerung des Chlorjods (Bromjods) an hingewiesen, und soll die Zahl der angelagerten Halogengruppen einen der Zahl der Pyridinkerne, die man in der betreffenden se anzunehmen hat, entsprechen. Auch er stellte seine Chlorjodeiner Mischung von Jodkalium, Natriumnitrit und Salzsäure, oder eiten von Chlor auf in Wasser suspendiertes Jod her.

Addition des Chloriods an Basen führt man beim Chinolin[4] z. B.

nitrit hinzugefügt, worauf durch den jodabscheidenden Einflufs der salpet Säure eine klargelbe Lösung erzielt wird. Bei Zugabe einer salzsauren Lö von 3,85 kg Chinolin erhält man das gleiche Additionsprodukt, das nach Auswaschen mit Wasser rein ist. Die entsprechenden Derivate liefern auch Chinolinchlormethylat und Tetrahydrochinolinchlormethylat.

Jodverbindungen, besonders o-Jodverbindungen der aromatischen R addieren oft Chlor. So erhält man nach WILLGERODT,[1] wenn man 1 Jodbenzol in 4 Teilen Chloroform löst, und Chlor durchleitet, das Addi produkt $C_6H_5J.Cl_2$ das Phenyljodidchlorid. o-Jodtoluol[2] liefert so $CH_3.C_6H_4J.Cl_2$ Tolyljodidchlorid.

Löst oder verteilt man[3] 1 Teil o-Jodbenzoesäure in 20 Teilen Chloroform, so scheidet sich beim Einleiten von Chlor das Jodidchlorid dieser S $Cl_2.C_6H_4J.COOH$ aus.

ASKENASY und v. MEYER[4] leiteten Chlor 1 Stunde lang in eine kühlte Lösung von 3 g o-Jodbenzoesäureester in 10 ccm Chloroform, kamen so zum Jodidchlorid dieses Esters $C_6H_4<^{COO.C_2H_5}_{J.Cl_2}$.

Wir finden im vorangehenden näheres über:

Acetylenchlorobromid S. 431.
Allyljodid S. 428.
Äthylenchlorobromid S. 429. 430. 431.
Äthylenbromid S. 427. 429.
Äthylenchlorid S. 429.
Äthylenjodid S. 427.

Benzylchlorid S. 429.
Benzyljodid S. 429.
Brombenzoesäure S. 433.
Bromdijodphloroglucin S. 433.
Bromjodäthylen S. 432.
Bromjodäthylen S. 432. 433.
Bromjodäthyliden S. 432.
Bromjodanisol S. 426.
Bromjodbenzoesäure S. 432.
Bromjodbenzol S. 433.
Bromjodchloranisol S. 426.
Bromjodmethan S. 433.
Bromjodpropylen S. 432.
Bromjodpropylen S. 432.
Bromjodtoluol S. 433.

Butantetrakarbonsäureester S. 427.

Chloräthyl S. 427.
Chlorbromäthylen S. 430.
Chlorbromjodanisol S. 426.
Chlorbrompropylalkohol S. 431.
Chlorbromxylol S. 431.
Chlordibromäther S. 431.
Chlordibromallyl S. 430.
Chlorjodacetylen S. 433. 434.
Chlorjodäthylen S. 433.
Chlorjodchinolin S. 435.
Chlorjoddioxychinon S. 434.

Dichlorbromallyl S. 430.
Dichlordibromphtalsäure S. 432.
Dichlordijodmethan S. 434.
Dichlorjodmethan S. 434.
Dichlortrimethylen S. 428.

Jodanisol S. 426.
Jodäthyl S. 426. 428.
Jodbenzoesäure S. 42
Jodbenzoesäurejodidchl S. 436.
Jodmethyl S. 428.
Jodnaphtalin S. 426.
Jodpropyl S. 427.
Jodtoluol S. 426.

Phenylchlorjodpropion S. 435.
Phenyljodmilchsäure S. 435.

Tetrachloräthan S. 4
Tetrajodäthan S. 427
Trichlordibromanilin S. 432.
Tribromjodbenzol S.
Trimethylenbromid S
Trimethylenchlorobro S. 428. 429. 431.
Tolyljodidchlorid S.

Vinylbromid S. 428

Xylilenbromid S. 42

[1] *J. pr. Ch.* 2. 33. 155. — [2] *B.* 26. 360. — [3] *D. R.-P.* 71346.
[4] *B.* 26. 1361.

:stellung von Salzen und Alkaloiden nebst der ·legung der Salze in Säuren und Basen u. s. w.

·führung organischer Säuren in Salze mit anorganischen und organischen Basen sowie Reindarstellung von Säuren mit Hilfe von Salzen.
halten organischer Säuren und Salzlösungen gegenüber Farbstofflösungen.
·innung von Säuren aus Salzlösungen.
·heidung von Säuren aus Lösungen in Form unlöslicher Verbindungen.
halten einzelner Säuren in besonderen Fällen.
rführung organischer Basen in Salze mit anorganischen und organischen Säuren, und Reindarstellung von Basen auf diesem Wege.
·innung von Basen aus Salzlösungen.
·cheidung von Basen und Alkaloiden in unlöslicher Form.
·timmung der Löslichkeit von Salzen.
·cheidung von Salzen aus ihren Lösungen.
·timmung des Krystallwassergehalts.
·ze und Doppelsalze mit anorganischen Basen und quantitative Bestimmung der Basen.
·rstellung von Alkaloiden.

Die Salze und salzartigen Verbindungen, welche zur Trennung isomerer ·rbindungen herangezogen werden können, finden wir später im Kapitel ·rennung isomerer Verbindungen". Doch läfst es sich nicht umgehen, ·zelne von ihnen auch schon in diesem Kapitel anzuführen. Auf sie wird ·er in jenem späteren Abschnitt wiederum hingewiesen werden.

Die Gewinnung von Salzen aus Säuren und Basen ist eine auch beim ·organischen Arbeiten sehr oft auszuführende Arbeit, und viele Methoden ·scheinen dem sich mit organischer Chemie Beschäftigenden so selbstverständ·h, dafs ihre Anführung hier unnötig ist. Sie werden deshalb nur so weit ·wähnt werden, als der Zusammenhang es erfordert.

·erführung organischer Säuren in Salze mit anorganischen und orga·schen Basen sowie Reindarstellung von Säuren mit Hilfe von Salzen.

Man kann wohl sagen, alle Säuren lassen sich durch Zugabe von Natron·ge, Kalilauge, und, abgesehen von verschwindenden Ausnahmen, von Am·niak in Lösung bringen. In starker Kali- oder Natronlauge sind aber ·le solche Salze schwer löslich, so dafs man nicht zu konzentriertes Alkali ·m Lösen verwenden soll. Hat man also Säuren in Wasser gelöst oder ·geschwemmt, so wird man sie mittels der genannten Alkalien in die ent·echenden wasserlöslichen Salze überführen können.

Einen Überschufs an Kalk- oder Barytwasser entfernt man, wenn auch ·zu löslichen Salzen führen, durch nachträgliches Einleiten von Kohlensäure. ·nt man die Menge der Säure, so kann man durch Zugabe der theoretisch ·gen Quantität direkt auf neutrales Salz hinarbeiten. Ist sie unbekannt, ·treibt die Säure Kohlensäure aus, so wird man durch Zusatz von in

Wasser unlöslichen Karbonaten und Durchschütteln mit diesen zu neut
Lösungen kommen. Als solche Karbonate dienen häufig Bariumkarb
Calciumkarbonat, aber ebensogut werden auch Bleikarbonat, Silberk
nat u. s. w. in Anwendung gebracht. Löst die Säure Oxyde, so könne
Bleioxyd, feuchtes Silberoxyd u. s. w. verwendet werden.

Nicht allzu schwache Säuren wird man auch in manchen Fällen pa
in Natriumacetatlösung lösen.

Kaliumkarbonat oder Natriumkarbonat eignen sich weniger für
Zweck, da es schwer ist, wenn man nicht mit titrierten Lösungen von i
arbeitet, genau den Sättigungspunkt zu treffen.

Lassen sich Säuren, weil sie flüssig und nicht unzersetzt destilli
sind, oder infolge von verunreinigenden Beimengungen durch Krystalli
nicht reinigen, so gelingt dieses oft durch Umkrystallisieren ihrer Salze,
die nachherige Wiederabscheidung aus diesen.

Doch sei darauf aufmerksam gemacht, dafs wir bereits Seite 247
andere Methode der Reindarstellung von Säuren nämlich vermittelst de
nitrochlorbenzols kennen gelernt haben.

Zur Reinigung in Form von Salzen werden die Säuren bisher vo
meisten in Salze mit anorganischen Basen übergeführt. Eine Zusam
stellung solcher Salze und ihres Verhaltens finden wir von Seite 45
Aber ein ernster Grund liegt bei der jetzt so bequemen Zugänglic
organischer Basen hierfür nicht mehr vor. Ja die Überlegung lehrt l
dafs bei Anwendung von zum Krystallisieren besonders neige
organischen Basen, die Erfolge oft die mit anorganischen Basen er
baren übertreffen und denen des Benzoylierens u. s. w. entsprechen n
Das Gebiet ist noch sehr wenig angebaut, aber dafs auf ihm grofse E
die einer allgemeineren Anwendung fähig sein werden, zu erzielen sin
scheint trotzdem nicht zweifelhaft. Geben wir hier einen recht schwi
Fall einer Säurereinigung, der zugleich das Arbeiten mit organischen
für diesen Zweck nach den verschiedensten Richtungen hin klarlegt, w

Von Brucinsalzen sagt E. Fischer,[1] dafs sie noch in verzwei
Fällen zum Ziele zu führen vermögen. Erhitzt man α-Rhamnohexo
mit Pyridin und Wasser längere Zeit auf 150—155°, so lagert sie sic
weise in β-Rhamnohexonsäure um. Nach Überführung des Gemische
Bariumsalz krystallisiert ein grofser Teil der α-Säure als Bariumsal
Zu völliger Trennung beider mufs man das Gemisch ins Cadmiumsalz
führen, indem man es nach Ausfällen des Bariums mit Schwefelsäur
Cadmiumhydroxyd kocht, sowie wir es später für Cadmiumsalze im allgem
angegeben finden. Alsdann krystallisiert aus der passend eingeengten L
das Cadmiumsalz der α-Säure aus, während das der β-Säure nicht zum Kry
sieren zu bringen ist. Deshalb wurde jetzt das Cadmium durch Sch
wasserstoff gefällt, und die erhaltene Lösung mit überschüssigem Bruc
kocht. Nach dem Eindampfen zum Sirup krystallisiert aus ihm, de
überschüssige Brucin enthält, das Brucinsalz der β-Säure aus. Die
stalle werden mit Alkohol angerührt und auf Thon abgesogen, in h
Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Hierdurch ist das übersch

[1] *B.* 27. 388 u. 3193.

n braucht aber nicht gerade Alkaloide als Basen anzuwenden und ist rchaus nicht auf Wasser als Lösungsmittel für die Salze angewiesen. krystallisiert ja z. B. in Form seiner Salze so ausgezeichnet, dafs es HOFMANN in seiner grundlegenden Arbeit über dasselbe in den fünfhren des vorigen Jahrhunderts infolge dieser Eigenschaften eine Zeit rystallin zu nennen beabsichtigte. Verwendet wurde es z. B. von MANN[1] in seiner Arbeit über die isomeren Zimtsäuren. Er fand, dafs linsalz der Allozimtsäure unlöslich in Benzol ist, während die ihr so dentlich nahestehende isomere Hydrozimtsäure aus Benzollösung durch nicht gefällt wird. Wir sehen also, auch Anilinsalze sind schon zu nen Unterscheidungen herangezogen worden.

Verhalten organischer Säuren- und Salzlösungen gegenüber Farbstofflösungen.

s Verhalten der Lösungen organischer Säuren und ihrer Salze gegen s u. s. w. kann nicht immer ausschlaggebend sein. Ja OST[2] fand, sauren Salze der Pyromekonsäure von der Formel $C_6H_3O_2.OM +$ .OH geradezu alkalisch reagieren, und PINNER und WOLFFENSTEIN[3] mit, dafs ein von ihnen erhaltenes Oxynikotin trotz schwach saurer n die Eigenschaften einer Base besitzt.

ckmus ist ja überhaupt ein nicht übermäfsig empfindlicher Farbstoff. en doch auch saure schwefligsaure Salze gegen ihn alkalisch, gegen htalein aber sauer.

n kennt nun eine ganze Anzahl Farbstoffe, die wohl von anorganischen icht von organischen Säuren oder höchstens von einigen so starken Essigsäure beeinflufst werden.

eses giebt ein bequemes Mittel ab, um zu erkennen, ob man zu der

Kongorot ist aber nicht etwa der allein geeignete, aufserdem auch der zuverlässigste Farbstoff, und weil es in manchen Fällen von Interesse ausführlicher hierüber unterrichtet zu sein, lassen wir die von GIGLI[1] geführten Untersuchungen über diesen Gegenstand folgen:

An Farbstoffen benutzte er

$$C_6H_4-N{=}N-C_{10}H_5{<}^{NH_2}_{SO_3Na}$$
$$C_6H_4-N{=}N-C_{10}H_5{<}^{SO_3Na}_{NH_2}$$

Kongorot

$$C_6H_4{<}^{(1)N=N-C_6H_4-NH-C_6H}_{(4)SO_3Na}$$

Tropäolin OO

$$C{\lt}\begin{matrix}C_6H_4-N(CH_3)_2\\C_6H_4-N(CH_3)_2\\C_6H_4-N(CH_3)HCl\end{matrix}\;.$$

Methylviolett B

Er hat auf Lösungen von 1 g Kongorot in 1 Liter alkoholhal Wasser, und entsprechende alkoholische Lösungen des Tropäolins und M violetts die anorganischen Säuren Flufssäure, Salz-, Salpeter-, Sch säure u. s. w. und organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, I säure, Weinsäure wirken lassen. Die Versuche ergaben mit stark verdü Säuren folgendes. Kongorot und Tropäolin geben sowohl mit den a nischen wie genannten organischen Säuren gleiche Farbenveränderung. M violettlösung wird durch anorganische Säuren sowie durch Oxalsäure und säure blau. Doch wirken auf Methylviolett selbst konzentrierte Essig und Milchsäure nicht ein. Nach ihm sind also Kongorot und Tropäoli Unterscheidung von anorganischen und organischen Säuren nicht beso brauchbar, wohl aber Methylviolett und dieses selbst hinsichtlich der I säure und Milchsäure. Den letzteren wird sich der gröfste Teil der nischen Säuren, da wohl kaum eine von ihnen stärker als diese beide ähnlich verhalten.

Gewinnung der Säuren aus Salzlösungen.

Die Gewinnung der Säuren aus Salzlösungen erfolgt zumeist durc gabe einer Mineralsäure zur Lösung. Sind die aus den Salzlösungen Mineralsäuren in Freiheit gesetzten organischen Säuren im Wasser unl so wird man sie abfiltrieren. Bleiben sie gelöst, so wird man sie mei einem Extraktionsmittel ausschütteln können. Erweist sich dieses als u lich, so vermeidet man jeden Überschufs an Mineralsäure, dampft auf Wasserbade zur Trockene und extrahiert den Rückstand mit Alkohol u.

Sehr häufig wird man, wenn man es mit wasserlöslichen, alkohollösl ätherlöslichen Säuren zu thun hat, auch so verfahren, dafs man ihr Bl welches meist auf Zugabe von basisch essigsaurem Blei unlöslich auszu pflegt (siehe Seite 91), nach dem Auswaschen bezw. Trocknen, in de eigneten Flüfsigkeit aufschwemmt und durch eingeleitetes Schwefelw stoffgas zersetzt.

---

[1] *Ann. di Milano* 5. 27.

Bei Bleisalzen erkennt man das genügende Einleiten von Schwefelwasser- daran, daſs sich der Niederschlag rasch absetzt, und die überstehende sigkeit klar ist.

Nach Art der Bleisalze kann man auch Silber und Platinsalze, überhaupt llsalze, deren Metall durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt , verwenden. Schwefelsilber und Schwefelplatin pflegen so fein auszufallen, sie gern durchs Filter gehen. Fällen in der Wärme, und nochmaliges heriges längeres Erwärmen im Wasserbade nach genügendem Einleiten Schwefelwasserstoff, beseitigt den Übelstand. Siehe auch bei den betreffenden allen (Seite 460), wo wir noch weiteres darüber finden.

Sind die abgeschiedenen Säuren in Wasser lösliche Flüssigkeiten — w. Flüssigkeiten, welche Wasser lösen —, so schlägt man, wenn sie un- etzt destillierbar sind, einen anderen Weg ein, um sie sogleich wasser- zu erhalten; man zerlegt nämlich ein geeignetes trockenes Salz der re mit trockenem Schwefelwasserstoffgas oder Chlorwasserstoffgas. Mit terem gewinnt man z. B. wasserfreie Ameisensäure aus trockenem Blei- miat, und nach letzterem Verfahren stellte WALLACH[1] die Bichloressigsäure der Art dar, daſs er deren trockenes Kaliumsalz in eine lange Verbrennungs- re brachte, den Ofen schräg stellte, und das Rohr auf der einen Seite mit em Salzsäureentwickelungsapparate, auf der anderen mit einer Kühlvor- htung verband. Läſst man dann gasförmige Salzsäure über das bichlor- igsaure Salz 'streichen, so wird das Gas anfangs lebhaft absorbiert. Sobald aus dem Kühler zu entweichen beginnt, erwärmt man die Röhre nach und ch und destilliert so die Bichloressigsäure in einem langsamen Salzsäure- rom ab. Ausbeute fast quantitativ.

Man wird aber salzsaures Gas durchaus nicht nur auf die trockenen lze wirken zu lassen brauchen, sondern man wird sie auch vorher in lkohol, Äther, Benzol u. s. w. aufschwemmen, und die Säure durch Einleiten on trockenem salzsaurem Gas sogleich in benzolischer u. s. w. Lösung er- alten können.

Eine besondere Berücksichtigung müssen hier die Amido- äuren erfahren, weil sie sich nach Art von Basen in überschüssigen Mineralsäuren, indem sie mit ihnen zu Salzen zusammentreten, auflösen. Da sie durch Essigsäure aber nicht wieder gelöst werden, mit ihr also keine lze bilden, wird man die Lösung ihrer Salze entweder direkt mit Essig- äure statt einer Mineralsäure ansäuern, oder zu ihr einen Überschuſs von atriumacetat und sodann etwa Salzsäure setzen, was ja auf das gleiche rauskommt.

Handelt es sich aber darum, sie aus ihren Verbindungen mit Säuren eizumachen, also etwa aus ihrem Chlorhydrat, in welchem sie doch die Stelle Base vertreten, so digeriert man dieses z. B. nach BAMBERGER[2] in warmer sseriger Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd, und befreit das Filtrat, ch dem Abfiltrieren des Chlorsilbers, vom gelösten Silber, das als Silbersalz r Amidosäure in Lösung gegangen war, durch Schwefelwasserstoff.

Man kann den Zweck aber ebensogut auch durch Kochen mit frisch- fälltem, vollständig ausgewaschenem Bleioxydhydrat erreichen, denn bei

[1] *B.* 9. 1213. — [2] *B.* 26. 1218.

längerem Kochen mit ihm bilden sich völlig unlösliche basische Chlo
verbindungen. Das halogenfreie Filtrat wird hernach ebenfalls durch Sch
wasserstoff entbleit. Dieses Verfahren rührt von KOLBE[1] her.

Auch kann man zur Gewinnung von Amidosäuren aus ihrer salz
Verbindung wohl so verfahren, dafs man sie wie DÖBNER und v. Mil
in Wasser löst, und jetzt die theoretische Menge an Natriumkarbonat
Natriumacetatlösung zufügt, worauf sie, wenn sie schwer löslich sind, aus
oder auskrystallisieren. Sind sie dieses nicht, so werden sie nach dem
dampfen auf dem Wasserbade dem Rückstande mit Alkohol entzogen w
können.

Ausnahmen von diesem Verhalten der Amidosäuren sind, wenn auch s
beobachtet. So mufs man nach CLAISEN und THOMPSON[3] aus dem Bari
salz der Metaamidophenylglyoxylsäure, diese durch Zusatz von Salzsäure
fällen, einen Überschufs der letzteren möglichst vermeidend, da er
Säure unter Bildung eines salzsauren Salzes gleich wieder löst. Sie fü
daher die Salzsäure in kleinen Portionen zu, liefsen nach jedem Zusatz
kalten, filtrierten von dem erst nach längerem Stehen erscheinenden kry
linischen Niederschlag ab und fuhren in der Weise fort, bis auch nach läng
Zeit nichts mehr auskrystallisierte. Die gewöhnliche Methode der Absch
von Amidosäuren, Zusatz von Essigsäure, ist hier nämlich nicht anwend
da die Salze der Metaamidophenylglyoxylsäure durch diese nicht ze
werden.

Weiter sei im Anschlufs hieran bemerkt, dafs Amidosäuren durch
nicht jedesmal auf eine NH_2-Gruppe ein HCl binden, sondern man ke
z. B. von der Amidoessigsäure[4] das neutrale Salz $CH_2.NH_2.COOH.HCl$
das halbsaure Salz $(CH_2.NH_2.COOH)_2HCl$ und das zweidrittel saure S
$(CH_2.NH_2.COOH)_3(HCl)_2$. Ähnliche Salze giebt diese Säure auch mit
Salpetersäure.

Abscheidung von Säuren aus Lösungen in Form unlöslicher Verbindungen.

Will man Säuren durch zugesetzte Lösungen als unlösliche Salze
fällen, so giebt man am besten Lösungen von essigsaurem Barium, e
saurem Magnesium u. s. w. zu, weil die entstehenden Niederschläge in
dünnter Essigsäure weit weniger löslich zu sein pflegen als in Salzsäure o
Salpetersäure, die man in solchem Falle z. B. durch Silbernitrat in
Lösung bringt. Läfst sich aber das Hineinbringen einer Mineralsäure in
Lösung nicht vermeiden, und soll trotzdem ihre Wirkung ausgeschlo
werden, so setzt man von vornherein Natriumacetat zur Flüssigkeit, so
die Lösung statt mineralsauer nun essigsauer wird. Natriumacetat kom
für diesen Zweck auch im Grofsbetriebe sehr viel zur Anwendung. Es st
ja aber im Laboratorium nichts im Wege, statt seiner das Natriumsalz eine
weit schwächeren organischen Säure oder vielleicht borsaures Natrium
nehmen. Will man freie Säuren in den Lösungen überhaupt vermeiden,

[1] *Ann.* 130. 22. — [2] *B.* 17. 939. — [3] *B.* 12. 1946. — [4] *Ann.* 60. 18.

ılsaure zuerst die schwachste Saure frei machen oder ein Zusatz essigsaurem Magnesium die kohlenstoffreichste Säure fällen u. s. w. Wege sind bekanntlich zuerst die Säuren aus den Fetten rein erden. Sehr genaue Mitteilungen hierüber, deren Wiedergabe zu weit rde, zumal die fraktionierte Trennung von Säuren nur selten zur g gelangt, „vielleicht seltener als sie es verdient,“ hat unter Beung aller älteren Angaben THÜMMEL[1] gemacht.

tzt man zur fraktionierten Ausfällung einer freien Säure aus einer t basisch essigsaures Blei, und wünscht die allmähliche Anhäufung gsäure in der Flüssigkeit zu vermeiden, so digeriert man nach jedes-Zusatz mit etwas Bleikarbonat.

Verhalten einzelner Säuren in besonderen Fällen.

ache anorganische Säuren wie die Kohlensäure geben mit den rganischen Basen, weil sie doch verhältnismäfsig schwache Alkalien e Salze. Es entspricht das etwa dem Verhalten der Kohlensäure miniumoxydhydrat. Auch manche schwachen organischen Säuren sich gegenüber den Basen wie die Kohlensäure.

IANN[2] suchte sich in solchem Falle so zu helfen, dafs er z. B. die re in ihr Kaliumsalz überführte und dieses, um die Zersetzungsdes zuckersauren Anilins kennen zu lernen, alsdann mit der theoreenge salzsauren Anilins mischte und destillierte.

dezu auffallend ist, dafs sich das Theobrominsalz der doch nicht hwachen Salicylsäure nicht durch Vermischen der Lösungen von l Base in Alkohol, Äther oder auch Wasser herstellen läfst. So ist Salz so lange unbekannt geblieben, bis schliefslich gefunden wurde,[3] ch beim Kochen der Komponenten mit Wasser bildet, aus dem es on der normalen Zusammensetzung $C_6H_4.OH.COO.C_7H_8N_4O_2$ aus-

nur hinsichtlich des Verhaltens von gewissen Sulfosäuren und Disulfo
bekannt, die mit Diazokörpern schwerlösliche Salze bilden, worüber
Näheres im Kapitel der Darstellung von Diazokörpern in fester nicht expl
Form finden werden.

Hieran schliefst sich die bis jetzt ganz vereinzelt gebliebene Beob
tung, dafs eine anorganische Säure nämlich die Metaphosphorsäure
bestimmten Klassen von Basen unlösliche, mit anderen lösliche Verbind
bildet, sodafs man die Klassen auf diesem Wege trennen kann.

Das Verfahren rührt von KOSSEL und SCHLÖMANN[1] her, welche f
dafs die Metaphosphorsäure mit primären Aminbasen und Diaminen der
matischen und aliphatischen Reihe in Wasser schwerlösliche oder unlö
und auch in Alkohol unlösliche Verbindungen giebt. Hingegen bilden I
basen und Nitrilbasen in Wasser und in Alkohol lösliche Metapho
Die Metaphosphorsäure stellt nach ihnen geradezu ein spezifisches Fäll
mittel für primäre Aminbasen dar, da sekundäre und tertiäre nicht g
werden.

Man kann die Reaktion in folgender Weise anstellen. Die zu prüfen
Basen werden in Äther gelöst, und die ätherische Lösung wird mit
konzentrierten wässerigen Lösung von Metaphosphorsäure geschüttelt. In d
Weise ergeben sich z. B. Niederschläge mit Methylamin, Allylamin, A
Phenylhydrazin u. s. w. Dagegen geben keine Niederschläge Piperidin, Me
anilin, Diphenylamin, Chinolin u. s. w. Das α-Benzylphenylhydrazin C_6H
$C_7H_7N—NH_2$ giebt z. B. auch eine Fällung, das β-Benzylphenylhyd
$C_6H_5.HN—NH.C_7H_7$ nicht.

Diejenigen Basen, welche zwei Imidgruppen enthalten, die durch koh
stoffhaltige Gruppen getrennt sind, wie Piperazin, Guanin, Adenin, werden e
falls von Metaphosphorsäure, aber zum Teil ölig gefällt.

Die meisten dieser unlöslichen Metaphosphate werden jedoch, was n
zu übersehen ist, durch überschüssige Metaphosphorsäure gelöst, deshalb
ein Überschufs des Fällungsmittels zu vermeiden. Aus den Metaphosph
werden die Basen wieder durch Alkalien in Freiheit gesetzt.

Da doch nicht anzunehmen ist, dafs nur die wenigen bisher aufgefund
Säuren mit bestimmten Basen schwer- bezw. unlösliche Salze bilden, w
die Vermehrung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete dahin führen mü
ganze Klassen von Basen aus ihren Lösungen in Form ihrer Salze k
abscheiden bezw. in festem Zustande niederschlagen zu können, indem
sie in Form dieser Verbindungen etwa auszusalzen vermag u. s. w.

Überführung organischer Basen in Salze mit anorganischen und organischen Säuren und Reindarstellung von Basen auf diesem We

Die meisten wasser-, alkohol-, äther- u. s. w. löslichen Basen kann m
durch Säurezusatz in die entsprechenden neutralen bezw. sauren Sa
überführen. Ihre Lösungen wird man meist nur mit der betreffenden Sä
zu versetzen brauchen, um nach dem nötigen Eindampfen das Salz a
krystallisieren zu sehen.

[1] *D. R.-P.* 71328.

[h]at man eine alkoholische Lösung einer Base, so wird man zu dieser [S]alzsäure, Schwefelsäure u. s. w. setzen, und dann mit Äther ihr salz- Salz u. s. w. ausfällen können.

[Bei d]er Anwendung flüssiger Salzsäure wird die gasförmige manchmal vor- [zuziehe]n sein. Das Akonitinchlorhydrat $C_{30}H_{40}NO_7.2HCl$ ist z. B. nur [durch] Überleiten von trockenem salzsauren Gas über trockenes Akonitin zu [erhalte]n, da es aus Lösungen nicht krystallisiert. Auch HOFMANN[1] erhielt [aus Ä]thylanilin mit Salzsäure oder Schwefelsäure keine Salze, leitete er aber [salzsau]res Gas in die ätherische Lösung der Base, so erstarrte die Flüssig- [keit d]urch die sich ausscheidenden Krystalle von salzsaurem Äthylanilin.

[S]alpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 zu ätherischen Lösungen von Basen [zu se]tzen wird sich ebenfalls oft empfehlen.[2] Die salpetersauren Salze Amine pflegen nämlich sehr gut zu krystallisieren. Dazu pflegen sie [i]n Wasser schwer löslich zu sein, sich also aus diesem gut umkrystalli- [sieren] zu lassen. Sollte ihre direkte Gewinnung Schwierigkeiten bereiten, so [dürfte] es daher lohnend sein, sie aus schlechtkrystallisierenden Chlorhydraten [der] Basen mittels Silbernitrats durch doppelte Umsetzung herzustellen.

Die Löslichkeit der Schwefelsäure in Äther ermöglicht auch die bequeme [Darst]ellung von Sulfaten auf diesem Wege. So erhielt BERNTHSEN[3] das neutrale [Sulfa]t des Amidodimethylanilins, indem er zu dessen ätherischer Lösung vor- [sichti]g die berechnete Menge einer ätherischen Lösung von konzentrierter [Schw]efelsäure setzte. Das neutrale Salz fiel sofort aus, während überschüssige [Säure] zur Entstehung des schlecht krystallisierenden sauren Salzes Veran- [las]sung giebt. Schwefelsäure und Salpetersäure sind sogar im allgemeinen [in d]erartigen Fällen dem salzsauren Gas vorzuziehen, weil, während die [Sulfa]te und Nitrate meist gut krystallisieren, die salzsauren Salze häufig zur [Verf]ärbung neigen.

Bei starken Basen mag das Einleiten von kohlensaurem Gas in die [äthe]rische Lösung öfter angebracht sein, als im allgemeinen angenommen [wird]. So kann man auf diesem Wege das Karbonat des Tetrahydrochinolins[4] [erha]lten, hydrierte Basen pflegen ja sehr stark alkalisch zu reagieren, und [...][5] kam, als er in die getrocknete ätherische Lösung des rohen Amido- [kam]pfers einen Kohlensäurestrom einleitete, zu dessen Karbonat in weifsen [kry]stallinischen Krusten. Dagegen ist, wie er fand, in diesem Falle das Ein- [leite]n von salzsaurem Gas nicht praktisch, da das Chlorhydrat sofort derartig [gela]tinös ausfällt, dafs hierdurch ein nicht unbeträchtlicher Teil der Base der [Salz]bildung entzogen wird. Statt des Äthers kann man sich natürlich auch [in a]llen solchen Fällen des Benzols[6] oder Chloroforms u. s. w. als Lösungs- [mit]tels für die Basen bedienen.

Viel dargestellt werden auch Oxalate und Pikrate der Basen, weil sie [meis]t schwer löslich sind, bezw. gut krystallisieren. Man neutralisiert z. B. [die] alkoholische Lösung einer Base mit einer alkoholischen Oxalsäurelösung [und] fällt das Oxalat mit Äther aus. Weiter kann man öfters Basen, die man [in] Äther oder ähnlichem ausgeschüttelt hat, so gewinnen, dafs man Pikrin- [säur]e u. s. w. zugiebt, worauf sich die pikrinsaure Base abscheidet, während

---

[1] *B.* 7. 527. — [2] *B.* 28. 579. — [3] *B.* 16. 2235. — [4] *B.* 22. 354.
[5] *B.* 28. 777. — [6] *Ann.* 256. 290.

die Harze, da sie sich nicht mit der Säure verbinden, im Lösungsmittel bleiben. So gelang es MILLER und GERDEISEN[1] das basische Konden produkt, welches man aus m-Phenylendiamin und Önanthol erhält, das nichtkrystallieserendes Platindoppelsalz giebt, in Form seines Pikrats erhalten. Versetzt man nämlich die alkoholische Lösung der öligen Ba konzentrierter alkoholischer Pikrinsäurelösung, so scheidet sich nach Stehen eine allerdings mit viel Öl durchtränkte Krystallmasse aus. abgeschiedene Pikrat kann durch Waschen mit kaltem und Umkrystalli aus heifsem Eisessig schliefslich leicht in Form eines gelben Krystallme halten werden. Die aus diesem wieder in Freiheit gesetzte Base, das Di diamylphenanthrolin, konnte dann sogar ihrerseits aus Alkohol in schnee Krystallen gewonnen werden.

WERIGO[2] vermochte die ausserordentlich geringen Spuren von methylendiamin, welche in nicht gefaulten Pankreasinfusen vorkomme nachzuweisen, dafs er das Infus durch Leinwand kolierte, und da Entfernung des Eiweifses aufkochte. (Erhitzte er die Flüssigkeit vor Kolieren durch Leinwand, so ging viel Leim in Lösung, der ebenfalls Pikrinsäure gefällt wird.) Die enteiweifste Lösung versetzte er sodann mit Überschufs pulveriger Pikrinsäure, filtrierte heifs, und liefs 24 Stunden Der sehr geringe Niederschlag wurde mit kaltem Wasser und heissem Al gewaschen, und das dann noch vorhandene aus heifsem Wasser umkrystalli worauf es sich als chemisch reines pikrinsaures Pentamethylendiamin e

SELLMANN[3] hat, was schliefslich erwähnt sein möge, ein Verfahren gegeben, nach dem die Affinitätsgröfsen sehr vieler organischen Basen er werden können, und von FUCHS[4] ist ebenfalls eine solche Methode ausgear worden.

Gewinnung von Basen aus Salzlösungen.

Basen werden aus ihren Salzen zumeist durch Alkalien oder kohlen Alkalien abgeschieden. Aufserordentlich brauchbar sind weiter Natriummet und Natriumäthylat. Wir können sie ja auch als Ätznatron Na—O auffassen, in welchem das gar so bewegliche Wasserstoffatom des Hydr durch Methyl oder Äthyl ersetzt ist Na—O—CH_3 und Na—O—C_2H_5.

Weiter kommen Metalloxyde wie Silberoxyd und Bleioxyd in Bet Für empfindliche Basen sind aber alle diese Reagentien zu stark. Für ist neuerdings das Diäthylamin angewendet worden, womit einer neuen der Basenabscheidung, die die besten Erfolge verspricht, der Weg geeb da ja an Stelle des Diäthylamins viele andere Amine oder organische Verwendung finden können, so dafs man diese Reaktion geradezu in Stärke abzutönen vermag.

Man erhält das freie Pseudoephedrin,[5] indem man die Lösung Chlorhydrats mit Kaliumkarbonat versetzt und die freie Base mit Äth schüttelt, worauf sie nach dessen Verdunsten auskrystallisiert. Zur Gewi des Delphinins mufs man nach DRAGENDORFF[6] die saure Lösung, in w

[1] *B.* 24. 1732. — [2] *P. Ar.* 51. 363. — [3] *Ann.* 263. 286 und *Ann.* 274.
[4] *M. Ch.* 9. 1132. — [5] *B.* 22. 1823. — [6] *A. Pth.* 7. 57.

gen Lösung ihrer Salze ölig auszufallen, und setzen dem Übergang
ren Zustand einen hartnäckigen Widerstand entgegen. In solchem
it man daher besser, wenn die Base unzersetzt flüchtig ist, das Salz
nkarbonat und destilliert aus einer Retorte, worauf die unter diesen
en wasserfrei übergehende Base alsbald in der Vorlage erstarrt.
n z. B. mit dem m- und p-Phenylendiamin zu verfahren.[2]

PERKIN[3] giebt schon an, daſs ganz reines p-Naphtylendiamin in
auf seine leichte Oxydierbarkeit an der Luft, am besten durch
eines seiner Salze mit Ätzkali im Wasserstoffstrom zu erhalten ist.

r DES BRUYN gelang die Darstellung des langgesuchten wasser-
oxylamins erst mittels des Natriummethylats. Er verfuhr dazu
r Hydroxylaminchlorhydrat in methylalkoholischer Lösung mit
thylat versetzte, worauf das ausgeschiedene Kochsalz abfiltriert
s Filtrat ward sodann unter vermindertem Druck destilliert, wobei
Methylalkohol das in der gut gekühlten Vorlage zu Krystallen
Hydroxylamin überging. Auf dem gleichen Wege gelang ihm[4]
ahre 1895 auch die Darstellung des freien Hydrazins, die sich
ach der Gleichung

$$N_2H_4.HCl + NaO.CH_3 = N_2H_4 + NaCl + HO.CH_3$$

um freien Hydrazin kam er übrigens auch so, daſs er Hydrazin-
$_6$O mit Bariumoxyd auf 100° erhitzte, und das wasserfrei gewordene
nter vermindertem Druck abdestillierte, was wir der Vollständigkeit
anführen.

HMANN und RUNGE[5] haben die stark basischen Abkömmlinge des
Form ihrer Salze

```
   ,N—NH
HC<    |
   \\N=N
```

Nach BUCHKA[1] kommt man zu Cytisin, indem man dessen '
welcher Form es aus dem Pflanzenextrakt abgeschieden wird, d
glätte zerlegt.

Manche Basen lassen sich auch durch Natriumacetatlösung
So setzte BISCHLER[2] zur heifsen wässerigen Lösung des salzsaure
phenylhydrazins einen Überschufs von dieser Lösung, worauf sich
Base quantitativ in Krystallen abschied. Dieses Fällungsmittel ist
nur bei Basen mit so schwach alkalischen Eigenschaften anwendba
sich wohl noch mit Salzsäure aber nicht mehr mit Essigsäure
Diese Eigenschaft werden viele nitrierten Basen zeigen.

Wir kommen nun zur Verwendung des Diäthylamins NH(
Stelle sonstiger Alkalien.

Kocht man Hummerschalen und Ähnliches mit starker Sal
bekommt man aus der Flüssigkeit leicht das Glukosamin in schönen I
welches das salzsaure Salz des Chitosamins ist, und Chitosamin ist e
zucker, was alles schon recht lange bekannt ist. Die Darstellung
tosamins in freiem Zustande ist aber erst BREUER[3] 1898 gelungen.
dieses nämlich aus seinem Chlorhydrat weder durch Silber- noch Q
verbindungen, Ätz- oder kohlensaure Alkalien, Ammoniak u. s. w. a
immer erhält man Sirupe, die mit Salzsäure kein Glukosamin re
also wirken alle diese Reagentien zersetzend auf dasselbe. Auch
nicht durch Umsetzung mit einem Salz irgend einer organischen od
nischen Säure zu analysierbaren entsprechenden Chitosaminsalzen zu
Dagegen gelangte nun BREUER zum Ziele, als er in wasserfreier Lösung
Da er vermutete, dafs freies Chitosamin in Alkohol, Chloroform u. a.
lich sein würde, mufste, um es vom entstehenden Chlorhydrat des
Freimachung benutzten Alkalis trennen zu können, zur Umsetzung
benutzt werden, deren salzsaures Salz in einem dieser Lösungsmit
ist. Hierzu eignet sich nun vortrefflich das Diäthylamin, dessen C
von Alkohol und Chloroform sehr leicht aufgenommen wird, so dafs
Waschen mit diesen Lösungsmitteln unschwer von anderen Körpern
werden kann. Er verfuhr deshalb so: Salzsaures Chitosamin wurde
heifsem Wasser gelöst, und in viel kalten absoluten Alkohol gegoss
in feiner Verteilung zu haben. 5 g des wieder getrockneten Präparat
mit 60 ccm absolutem Alkohol übergossen, 2,5 g Diäthylamin zuge
nun in verschlossener Flasche 24 Stunden geschüttelt. Hernach
Niederschlag abgesogen, neuerdings suspendiert, wieder etwas Diäthy
wie einige ccm Chloroform zugegeben, und weitere 17 Stunden g
Dann wurde der rein weifse Niederschlag mit Alkohol, Chloroform u
Äther-Alkohol gründlich gewaschen. Das so dargestellte freie Chit
fein krystallisiert und analysenrein. Ausbeute 90% der Theorie. A
Wege wird man also vielleicht andere empfindliche Basen, die m
ihrer Zersetzlichkeit bisher nur in Form von Salzen kennt, z. B. de
acetaldehyd, ebenfalls darstellen können.

[1] *B.* 24. 253. — [2] *B.* 22. 2802.
[3] *B.* 31. 2194.

Einem ähnlichen Falle werden wir bei der Reduktion des Nitrobenzyl-s $C_6H_4<{CH_2.NH.C_6H_5 \atop NO_2}$ begegnen. Diese gelingt durchaus nicht in Gegen-von Kali, Natron oder Ammoniak, wohl aber läſst sie sich quantitativ egenwart von Anilin durchführen. Näheres darüber finden wir später apitel „Reduktion" bei der Verwendung von Eisen und Salzsäure.

Abscheidung von Basen und Alkaloiden in unlöslicher Form.

Es giebt eine bedeutende Anzahl von Reagentien, welche mit Basen und loiden Niederschläge geben. Von diesen kommt aber nur ein Teil für die ke der Gewinnung von Basen und Alkaloiden aus ihren Lösungen zur wendung. Bei weitem am meisten dienen dazu die Phosphorwolfram- und phormolybdänsäure, denen sich wohl allmählich die Silicowolframsäure hlieſsen wird. Weit weniger als diese drei Säuren kommen die Ferrowasserstoffsäure und Rhodanwasserstoffsäure in Betracht. Hieran reihen dann Fällungen durch Salze und als Perjodide.

phormolybdänsäure. Phosphorwolframsäure. Silicowolframsäure.

Die drei Säuren fällen so ziemlich alle organischen stickstoffhaltigen en und Alkaloide.[1]

Die Phosphormolybdänsäure wird so dargestellt, daſs man molybdänsaures on mit Natriumphosphat fällt, den wohl ausgewaschenen Niederschlag warmer Sodalösung auflöst, die Lösung zur Trockne dampft und zur voll-digen Verjagung des Ammoniaks glüht. Ist hierbei die Molybdänsäure weise reduziert worden, so wird der geglühte Rückstand mit Salpetersäure uchtet und das Glühen wiederholt. Nun wird die erhaltene trockene Salz-se mit Wasser erwärmt, Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion zu-gt und dann so viel Wasser zugegeben, daſs aus 1 Teil der trockenen masse 10 Teile Lösung entstehen. Setzt man zu dieser goldgelben Flüssig-it Ammoniakbasen, irgend ein Alkaloid oder ein Salz derselben, so entsteht t sofort ein Niederschlag. Alkalische und kohlensaure Erden zersetzen diesen i längerer Einwirkung unter Bildung eines phosphormolybdänsauren Erdsalzes d Wiederabscheidung der freien Base. Am besten bedient man sich des riumkarbonats.

Ganz wie die Phosphormolybdänsäure ist die Phosphorwolframsäure ver-ndbar. Ihre Verwendbarkeit für den vorliegenden Zweck ist von SONNEN-SCHEIN aufgefunden worden. Man übersehe nicht, daſs beide Säuren auch mit aliumsalzen, aber nicht mit Natriumsalzen Niederschläge geben.

PELLACANI[2] verfuhr z. B. zur Gewinnung des Nigellins folgender Art: pulverte Samen von Schwarzkümmel wurden mit 50prozentigem Alkohol trahiert, und die erhaltene Flüssigkeit ward mit basisch essigsaurem Blei gefällt. Vom Niederschlage — Bleisalze von Pflanzensäuren — wurde filtriert, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und hierauf in gelinder

---

[1] *Ann.* 104. 45 und *C.* 1899. 1. 1225. — [2] *A. Pth.* 16. 442.

Wärme eingedampft. Ausschütteln mit Äther nahm sodann Spuren v
rischen Ölen und eine fluoreszierende Substanz fort. Nach völliger En
des Extraktionsmittels wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesä
mit Phosphorwolframsäure versetzt. Den hierdurch bewirkten reichlichen
schlag bringt man aufs Filter, wäscht ihn aus und zerlegt ihn wied
Wasserzusatz durch Barythydrat. Das Wasser nimmt dann das freie
auf. Nach Entfernung des überschüssigen Bariums durch Kohlensä
diese Lösung bei gelinder Wärme eingedampft, und Zusatz von Bro
stoffsäure zum sirupförmigen Rückstand veranlafst im Laufe von 48
das Auskrystallisieren des rohen Nigellinbromids.

Schulze und Steiger[1] verfuhren zur Gewinnung von Argi
Lupinenkeimlingen, die ca. 2 Wochen im Dunkeln vegetiert hatten, f
Art: Die getrockneten und fein gepulverten Kotyledonen wurden mit
ausgekocht. Der so erhaltene durch ein Seihtuch vom Ungelösten g
Extrakt wurde mit Gerbsäure und dann (ohne zu filtrieren) mit Bl
oder Bleiessig ausgefällt. Dem Filtrat von diesem Niederschlage fü
zur Entfernung des überschüssigen Bleis Schwefelsäure und dann (nac
maliger Filtration) eine Lösung von Phosphorwolframsäure zu. Der je
stehende starke sehr voluminöse Niederschlag setzt sich allmählich zu
Er wird abfiltriert, kurze Zeit mit säurehaltigem Wasser — in reinem
ist er nicht unlöslich — gewaschen und zur möglichst vollständigen Ent
der Mutterlauge auf Fliefspapier gebracht. Hierauf verreibt man ihn
Reibschale innig mit Kalkmilch unter Zugabe von etwas Barythydra
Filtrat wird sodann durch Einleiten von Kohlensäure vom gelösten K
Baryt befreit, mit Salpetersäure neutralisiert und bis fast zur Sirupsko
eingedampft. Im Laufe der Zeit scheidet sich dann das salpetersaure
aus dieser Flüssigkeit so reichlich aus, dafs sie zum Krystallbrei wird

Hofmeister[2] zerlegte einen Phosphorwolframsäureniederschlag
kohlensaures Blei und befreite das erhaltene Filtrat mittels Schwefel
stoffs vom gelösten Metall.

Nach Bertrand[3] ist aber zum Nachweis von Alkaloiden und som
zu ihrer Darstellung, die Silicowolframsäure die vorzüglichste. Sie gieb
definierte Salze, die absolut beständig sind und deren Analyse sich
genau ausführen läfst. In genügend konzentrierten kalten Alkaloidl
giebt eine 5 prozentige Lösung der Säure von der Zusammen
$12WoO_3.SiO_2.2H_2O$ flockige, manchmal pulverige, und sogar krystal
Niederschläge, welche fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in sie
Wasser sind. Die allgemeine Formel dieser Silicowolframate pflegt 12
$SiO_2.2H_2O + 4Alkal. + nH_2O$ zu sein. Beim Erhitzen der Alkaloidsili
ramate in der Bildungsflüssigkeit verlieren die Salze sofort Wasser, u
neuen Hydrate, welche auch direkt beim Fällen in der Wärme ent
sind feinpulverige, bei einigen Alkaloiden besser sichtbare Niederschläge
in der Kälte entstehenden. Giebt man z. B. zu 5 ccm einer Lösung von
trin 1—2 Tropfen Natriumsilicowolframatlösung und ebensoviel 10pro
Salzsäure, so entsteht bei einer Verdünnung von 1 zu 10000 kein N
schlag mehr in der Kälte, beim Erhitzen und nachherigem Wiederab

[1] Z. 11. 44. — [2] Z. 2. 311. — [3] C. 1899. 1. 997 u. 1225.

an aber noch einen wahrnehmbaren Niederschlag bei einer Verdünnung
30000.

s Koffeinsilicowolframat hat z. B. die Zusammensetzung $12WoO_3.SiO_2$.
$C_8H_{10}N_4O_2 + 6H_2O$. Zur Isolierung des Koffeins aus diesem Salz
s letztere mit Wasser und wenig Ammoniak behandelt, und die klare
mit Chloroform ausgeschüttelt, beim Strychninsilicowolframat fällt bei
Zersetzung mit Ammoniak fast die gesamte Base direkt aus. Glukoside,
offe und viele andere neben den Alkaloiden in den Pflanzen vor-
nde Stoffe werden nicht gefällt, ebensowenig Eiweifsstoffe.

Ferrocyanwasserstoffsäure. Ferricyanwasserstoffsäure.

ISCHER[1] hat gefunden, dafs viele, wenn auch durchaus nicht alle Basen
nch in Form ihrer sauren ferrocyanwasserstoffsauren Salze als schwer
e Verbindungen abscheiden lassen. So werden Dimethyl- und Diäthyl-
aus sehr verdünnten sauren Lösungen durch Ferrocyankalium gefällt,
nur aus konzentrierten. Durch Alkalien werden die in Wasser sus-
rten Salze augenblicklich wieder zersetzt und die Basen abgeschieden.
GABRIEL und ESCHENBACH[2] stellten das ferrocyanwasserstoffsaure Me-
talazin dar. Es schiefst aus der salzsauren Lösung des Methylphtala-
auf Zugabe von Ferrocyankaliumlösung in orangeroten Blättchen an.
dem Trocknen hinterliefs es beim Glühen 15,9% Fe_2O_3, es ist das die
nach der Formel $(C_8H_9N_2)_2H_4.FeCy_6$ berechnende Menge.
Auch HARRIES[3] stellte das ferrocyanwasserstoffsaure Salz des Phenyl-
thylhydrazins durch Fällen der Base mittels einer Auflösung von Ferro-
wasserstoffsäure in absolutem Alkohol dar. Es krystallisiert aus ver-
tem Alkohol, die Krystalle sind aber leicht zersetzlich. Es läfst sich
ihm zweckmäfsig zum Reinigen des Phenyldimethylhydrazins vom unan-
iffenen Ausgangsmaterial benutzen.
Auch diese Methode kann also sehr brauchbar sein, um Basen von den
begleitenden Harzen in bequemer Weise zu trennen, oder um die letzten
te im Wasser ziemlich löslicher Basen zu gewinnen.[4]
Ja sie kann geradezu zur quantitativen Abscheidung und Trennung von
aloiden dienen. So läfst sich Strychnin neben Brucin als saures Ferro-
strychnin bestimmen. BECKURTS hat eine sehr grofse Anzahl dieser Ver-
ungen untersucht.
Nach WURSTER und ROSER[5] sind die von ihnen in den Kreis der Unter-
hung gezogenen ferricyanwasserstoffsauren Salze leichter als die ferrocyan-
serstoffsauren löslich, erstere sind bald saure, bald neutrale, letztere stets
re Salze. Krystallwassergehaltsbestimmungen sind mit Vorsicht auszuführen,
die Substanzen schon bei 100° mehr oder weniger Zersetzung erleiden.

Rhodanwasserstoffsäure.

Sehr in Betracht zu ziehen ist schon in Rücksicht auf die Bequem-
lichkeit des Arbeitens die erst neuerdings gefundene Unlöslichkeit der Rho-

[1] *Ann.* 190. 184. — [2] *B.* 30. 3028. — [3] *B.* 27. 699. — [4] *B.* 16. 714.
[5] *M. Ch.* 9. 511.

danate vieler Basen und Alkaloide. Die Beobachtung, was letztere anbe
rührt von Henriques[1] her, (siehe seine Verwendung von Rhodanzink
bei der Alkaloiddarstellung). Edinger[2] hat sie verallgemeinert, inde
feststellte, daſs Rhodankalium auch Fällungsmittel für Basen aller Art
So kommt man zum Chinolinrhodanat so, daſs man 12,7 kg Chinolin in 1,4
Salzsäure vom spez. Gew. 1,161 auflöst und eine Lösung von 10 kg Rho
kalium zusetzt. Sofort scheidet sich das Rhodanat des Chinolins in farbl
Krystallen ab, das, abfiltriert, und mit wenig Wasser gewaschen, rein ist.

Verbindungen von Basen und Alkaloiden mit Salzen.

Viele organische Basen und Alkaloide[3] verbinden sich mit den Sa
schwerer Metalle zu in Wasser meist so gut wie unlöslichen Körpern.
handelt es sich also um Verbindungen der Basen mit einem Salz, nicht
eigentliche Doppelsalze. Schon Hofmann[4] fand, daſs Kyanol (heute A
in einer Auflösung von Kupfersulfat eine grüne krystallinische F
$(C_6H_5NH_2)_2CuSO_4$ giebt. Auch andere Kupfersalze liefern Doppelv
dungen mit organischen Basen, so erhielt Förster[5] Kupferacetatpyr
$Cu(C_2H_3O_2)_2.4C_5H_5N$, als er feingepulvertes Kupferacetat mit überschüs
Pyridin verrührte. Schiff[6] stellte eine Verbindung des Äthylidenanilin
Quecksilberchlorid dar. Von Chinolin mag erwähnt sein, daſs es mit
alkoholischen Lösung von Kobaltchlorür sich zu $CoCl_2.2C_9H_7N$ verei

Reitzenstein[8] versetzte eine wässerige Kobaltchlorürlösung mit Pyr
worauf Selbsterwärmung und Blauviolettfärbung erfolgte. Nach kurzer
schieden sich tiefrote Krystalle von Tetrapyridinkobaltchlorür $CoCl_2.4Py$
Weiter erhitzte er 14,7 g feingepulvertes wasserhaltiges Nickelchlorür l
Zeit auf 145°, versetzte mit Pyridin im Überschuſs und kochte. Die blau
Masse wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen,
Exsikkator getrocknet, und aus Pyridin umkrystallisiert. Die Krystalle
wiesen sich als Tetrapyridinnickelchlorür $NiCl_2.4Py$.

Lachowicz[9] hat gefunden, daſs Silbernitrat unter allen Salzen die gr
Verbindungsfähigkeit mit Basen besitzt. Er bezeichnet dieses Verhalten
die saure Restenergie anorganischer Salze.

Die Schwerlöslichkeit solcher Doppelverbindungen in Wasser giebt ma
mal die beste Methode zur Gewinnung der betreffenden Base ab. So gew
Kossel[10] das Hypoxanthin aus einer Lösung, die durch 40stündiges Koc
von Hefenuklein erhalten war, in der Art, daſs er diese mit Ammoniak u
dann mit Silbernitrat versetzte, worauf Hypoxanthinsilbernitrat ausfiel.

In Wasser pflegen also solche Verbindungen unlöslich zu sein und eig
sich deshalb zur Abscheidung der Basen. Sie können aber meist aus Al
hol, dem wohl ein wenig Säure zugesetzt wird, umkrystallisiert werden.
Hypoxanthinsilbernitrat krystallisiert man z. B. am besten direkt aus h
verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,1) um u. s. w.

Weiter wollen wir schlieſslich nicht vergessen, daſs sich die Alkal
auch zum groſsen Teil als Jodcadmium- Jodwismutverbindungen u. s. w.,

[1] *D. R.-P.* 77437. — [2] *D. R.-P.* 86251. — [3] *M. Ch.* 9. 511.
[4] *Ann.* 47. 56. — [5] *B.* 25. 3421. — [6] *Ann. Suppl.* 3. 348. — [7] *B.* 23.
[8] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 11. 254. — [9] *M. Ch.* 10. 884. — [10] *Z.* 5. 155.

le Perjodide und Polysulfide (siehe im Abschnitt „Jodieren“ Seite 404) llen lassen.

Verhalten und Analyse der Salze.
Löslichkeit und Abscheidung der Salze aus ihren Lösungen.

Man gewinnt die meisten Salze aus ihren Lösungen, indem man diese : beginnenden Krystallisation eindampft und erkalten läfst, denn im inen sind ja Salze in heifsen Lösungsmitteln leichter löslich als in

ehr selten vertragen Salzlösungen das Kochen nicht. Dahin gehören lie aus der Brenztraubensäure[1] CH_3—CO—COOH erhaltbaren, die nur, man die Komponenten kalt gelöst zusammengiebt, und das Wasser lich verdunsten läfst, krystallisieren, nach dem Kochen aber amorphe n liefern. Der Grund wird hier wohl der sein, dafs die Brenztrauben- infolge ihrer Ketongruppe beim Kochen mit Basen durch innere Kon- tion in ein Gemisch von anderen Körpern übergeht.
Fälle, in denen Salze in kaltem Wasser leichter als in heifsem löslich sind jetzt ziemlich zahlreich bekannt. Z. B. lösen, wie Jacobsen[2] ge- n hat, 100 Teile Wasser vom xylidinsauren Zink bei 0° fast 36 Teile, 00° nur 0,735 Teile, bei 130° nur noch fast genau 0,5 Teile. Ebenso xymethylterephtalsaures Zink[3] in der Hitze leichter als in der Kälte h. Auch das glutarsaure Zink,[4] von dem sich in der Kälte nur ein Teil 02 Teilen Wasser löst, scheidet sich trotzdem beim Erhitzen in krystal- her Form aus. Isopropylbenzolsulfosaures Strontium,[5] welches mit 2 Mol. ser auskrystallisiert, löst sich bereits in einem Teil Wasser, erhitzt man Lösung aber auf 100°, so erstarrt sie durch Ausscheidung von wasser- n Salz, wird beim Erkalten jedoch wieder flüssig. Kocht man eine ng von buttersaurem Calcium[6] auf, so werden 23 % der bei 0° gelösten nenge gefällt.
(Etwas Ähnliches kommt auch bei wasserlöslichen Flüssigkeiten vor. So nach Kekulé und Zincke[7] 100 Teile Wasser bei 13° 12 Teile Paral- d; bei 30° trübt sich die Lösung und bei 100° scheidet sich etwa die te desselben wieder aus.

Im Wasser gelöste Salze wird man häufig durch Zugabe von Alkohol Aceton ausfällen können. Dabei verfährt man oft auch so, dafs man wässerige Lösung in den Alkohol oder das Aceton giefst.
Viele Chlorhydrate sind in starker Salzsäure kaum löslich. Sie fallen r aus ihren wässerigen Lösungen aus, wenn man salzsaures Gas in sie itet. Ebenso sind häufig Kalium- und Natriumsalze in starker Kali- oder onlauge unlöslich, so dafs sie sich auf Zugabe dieser ausscheiden. Über Aussalzen, an welches diese beiden Methoden erinnern, haben wir schon ührliches im allgemeinen Teil Seite 133 gehört.

---

[1] *Ann.* 122. 183. — [2] *B.* 24. 1732. — [3] *B.* 16. 191.
[4] *Ann.* 182. 341. — [5] *Ann.* 146. 88.
[6] *J. B.* 1887. 1647. — [7] *Ann.* 162. 145.

Der Fall, dafs Salze leichter in Alkohol als in Wasser löslich, ist
selten. So beobachtete STRECKER,[1] dafs cholsaures Barium in Alkohol
als in Wasser löslich ist.

HEMILIAN[2] fand, dafs das Bariumsalz der Methyltriphenylmet
säure in Wasser fast unlöslich ist, sich aber ziemlich leicht in
70prozentigen Alkohol löst und daraus krystallisiert erhalten werden

Alkohollösliche Salze können häufig durch Äther resp. Petroläther
werden. Namentlich organische Salze der Schwermetalle pflegen
letzteren löslich zu sein. Doch fand GUSSEROW[3] bereits in den
Jahren des vorigen Jahrhunderts, dafs ölsaures Blei sich leicht in
löst, und dasselbe gilt vom leinölsauren Calcium.[4] Diese Ätherlös
scheint vielen Salzen der Ölsäurereihe zuzukommen. So ist nach
und BEDDIES[5] das bromstearylensaure Barium nebst einigen Hom
ebenfalls in ihm löslich. Solche Salze eignen sich dann meist aus
zu Trennungen.

Auch Kupfersalze sind öfters in den verschiedenartigsten Sol
löslich.

Bestimmung der Löslichkeit von Salzen.

Die Bestimmung der Löslichkeit von Salzen ist nach LIMPRICHT
vielen Fällen sehr geeignet über die Identität oder Verschiedenheit
isomerer Verbindungen sich ein Urteil zu bilden. Bei Salzen z. B., bei
Schmelzpunkts- oder Siedepunktsbestimmungen nicht anwendbar sind,
welchen sehr oft die Krystallform nicht so ausgebildet ist, dafs sie mit
keit sicher erkannt werden kann, und bei denen auch der Krystallwasser
ein wechselnder sein kann, bietet die Bestimmung der Löslichkeit nach
ein nicht genug zu schätzendes Kriterium.

Nach V. MEYER[7] werden auf ihre Löslichkeit zu prüfende Subst
in 50—60 ccm fassenden Reagenzgläsern in heifsem Wasser gelöst.
erfolgter Lösung werden die Reagenzröhren in ein geräumiges Becherglas
kaltem Wasser gestellt, und wird ihr Inhalt mit scharfkantigen Glasstäben
lange heftig umgerührt, bis er die Temperatur des umgebenden Wassers
genommen hat. Man läfst dann das Ganze zwei Stunden stehen, notiert
Temperatur des ebenfalls umgerührten Wassers im Becherglase, rührt
Inhalt der Reagenzröhren nochmals mit den Glasstäben sehr heftig um,
sofort die für die Bestimmung erforderliche Menge durch ein trockenes
filter in einen mit dem Deckel gewogenen Tiegel und wägt die Flüssigkeit,
dann den Abdampfrückstand, resp. bestimmt auf beliebige Art die Menge
in der gewogenen Lösung enthaltenen Substanz.

Will man die Löslichkeit für heifs gesättigte Lösungen bestimmen,
filtriert man die kochend heifs gesättigte Flüssigkeit durch ein in einem
wärmten Trichter gebrachtes aschefreies Faltenfilter in ein mit einem
passenden Stopfen versehenes vorher im leeren Zustande genau gewog
Kochfläschchen. Nach 3—4 Stunden lüftet man den Verschlufs, um etw
Luftverdünnung auszugleichen, und wägt nun Flasche samt Inhalt. Hier

[1] *Ann.* 67. 4. — [2] *B.* 16. 2364. — [3] *Ann.* 35. 197.
[4] *J. pr. Ch.* 1. 71. 170. — [5] *B.* 25. 484. — [6] *B.* 8. 850. — [7] *B.* 8. [illegible]

ie Lösung erst auf dem Wasserbade und dann im Trockenschranke r Gewichtskonstanz eingetrocknet. Die abermalige Wägung ergiebt inge des in der kochenden Flüssigkeit gelöst gewesenen wasserfreien

ur Bestimmung des Gehalts an gelöster Substanz bei einer beliebigen ratur übergiefst man das Salz mit einer bei der gewünschten Temperatur ichenden Menge des Lösungsmittels. f stellt man das Ganze in ein auf den schten Grad gehaltenes Bad und schüttelt id mehrerer Stunden öfters um. Das Verfahren entspricht dem für gesättigte gen. Die Methode, die keinen besonderen at erfordert, ist nicht sehr genau. PAW-I[1] hat nun neuerdings einen Apparat stimmung der Löslichkeit bei verschie- Temperaturen beschrieben, der weit ir kompliziert, als alle sonst für diesen : angegebenen ist. Seine Konstruktion gende:

n das Probierröhrchen A, in welchem ler zu untersuchende Körper und das gsmittel befinden, reicht durch einen chukstopfen das Röhrchen C, dessen ung mit drei- oder vierfach zusammen- er Gaze oder dünner Leinwand, die man inem Bindfaden befestigt, umwickelt ist. Probierröhrchen A steht vermittelst des hens C mit dem Wägegläschen B, das Aufnahme der bei einer gewissen Tem- ur gesättigten Lösung bestimmt und beim n des Versuches leer ist (vgl. Figur), in indung.

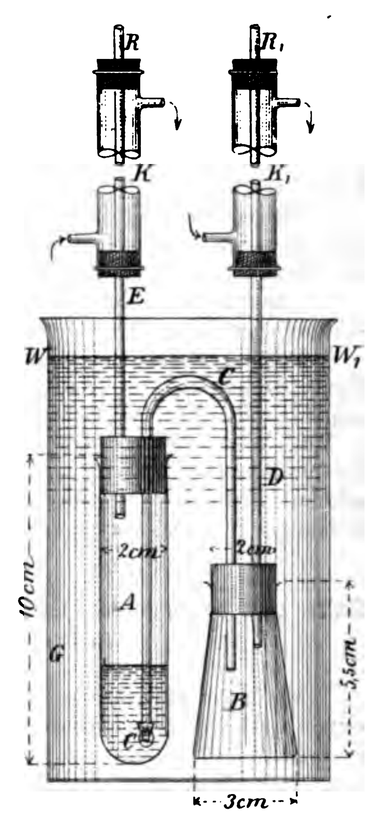


Fig. 111. Löslichkeitsbestimmung von Salzen bei verschiedenen Temperaturen.

Das Probierröhrchen A, sowie das Gläs- B sind verbunden mit den Röhren ER DR_1, deren Enden mit Kautschuk- ochen versehen sind. Vermittelst dieser iuche kann durch den Apparat in einer der anderen Richtung Luft durchgesaugt en. An den Röhrchen ER und DR_1 bei Anwendung flüchtiger Lösungsmittel kleine Kühler K und K_1 an- bt. Durch Ansaugen der Luft bei R wird ein Mischen der Lösung und Sättigung bewirkt. Durch Einblasen von Luft durch R wird die ge- gte Lösung, die durch die Gaze oder Leinwand filtriert wird, in das chen B hinübergedrückt. Nach der Ausführung eines Versuches wird Becherglas G, in dem die Temperatur bestimmt worden ist, beiseite tellt, B abgekühlt, äufserlich getrocknet und gewogen. Nach dem Ab- gen wird die Lösung eingedampft.

[1] B. 32. 1040.

Bestimmung des Krystallwassergehalts von Salzen.

Krystallwasserbestimmungen erfolgen meistens durch Erwärmen de treffenden Salzes bis zum Austreiben dieses Wassers im Trockenschrank im luftverdünnten Raume. Auch beim Trocknen im luftverdünnten R kann man höhere Temperatur anwenden. Leitet man einen leichten strom durch den erwärmten Apparat, welchen wir im Kapitel „Eleme analyse" zum Trocknen von für diese bestimmten Substanzen abgebildet so geht gerade auf diesem Wege das Trocknen bis zum konstanten Ge recht rasch vor sich.

Jacobsen[1] bestimmt den Krystallwassergehalt von Säuren durch T tion mit Normalnatronlauge; in entsprechender Weise könnte man auch Basen verfahren.

Öfters läfst sich auch der Wassergehalt der Salze aus der Elem analyse berechnen, was namentlich dann in Frage kommt, wenn Salze, b die Gewichtskonstanz des Rückstandes erzielt ist, sich zersetzen.

Ganz wie das Krystallwasser wird auch die Menge des Krystallalk -chloroforms u. s. w. bestimmt.

Der Krystallwasserverlust ist bei manchen Körpern mit Änderung Farbe verbunden. So werden z. B. die stahlblauen Nadeln des Paraacet naphtylaminsulfats[2] während des Erwärmens auf 105° unter Verlust 3 Mol. Wasser grün. Die metallisch-violette Oberflächenfarbe der Kry des m-Dibrom-p-oxybenzylidenanilins[3] ist durch einen Gehalt an Kry alkohol bedingt. Dagegen scheidet sich derselbe Körper aus alkohol Lösungen in roten Krystallen aus.

Salze und Doppelsalze mit anorganischen Basen und die quantit Bestimmung der Base in ihnen.

Verfasser hält sich grössere Mengen von feuchtem Bleioxydhydrat, E oxydhydrat, Kupferoxydhydrat vorrätig, die er in hohen Gefäfsen nie schlagen, und durch oft wiederholtes Abheben des erneuerten Wassers Laufe von Wochen in diesen ausgewaschen hat. Schliefslich wird der Nie schlag in eine entsprechend grofse Flasche gegossen und in ihr bis Gebrauche aufbewahrt. Solche Fällungen sind in den Säuren, die sprechende wasserlösliche Salze bilden, sehr leicht löslich, weit leichter als die käuflichen Karbonate und Oxyde.

Wir haben im vorangehenden des Zusammenhanges halber die V bindungen zwischen freien Basen und Salzen auf Seite 452 besprochen, wir sie als Mittel zum Abscheiden der Basen kennen lernten. Im folgend treffen wir nun die wahren Doppelsalze.

Doppelsalze der edlen Metalle wie solche mit Goldchlorid, Platinchlo Quecksilberchlorid sind sehr lange bekannt. Das erste Chlorzinkdoppels hat Pettenkofer[4] dargestellt, und seitdem sind die Chloride wohl ziemli aller Metalle zur Doppelsalzgewinnung verwendet worden. Man erhält

---

[1] *B.* 15. 1854. — [2] *B.* 12. 229. — [3] *B.* 28. 3285. — [4] *Ann.* 52. 97.

neinen so, dafs man zu den Lösungen der salzsauren Salze der Basen
ride der Metalle setzt. Wenn nötig und wenn möglich, reinigt man
h Umkrystallisieren. (Siehe weiterhin bei den einzelnen Metallen.)
rigens kommen zwischen denselben Substanzen Doppelsalze von ver-
er Zusammensetzung vor, die dann von der Menge des einen der an-
en Materialien abhängt.

Aluminiumsalze.

s Aluminiumsalz der Naphtalsäure[1] $(C_{12}H_6O_4)_3Al_2 + H_2O$ wird durch
einer Alaunlösung zur Kaliumsalzlösung der Säure erhalten. Flockig
ıd geht es beim Kochen in Nadeln über. Diese verlieren ihr Krystall-
bei 150°.

r Darstellung des Aluminiumsalzes einer β-Naphtoldisulfosäure,[2] löst
kg 69prozentiges Natriumsalz dieser Säure in etwa 60 Liter siedend
Wasser und versetzt hierauf unter beständigem Rühren mit einer
rierten heifsen Lösung von 7 kg krystallisiertem Chlorbarium. Dadurch
Bariumsalz der Säure zunächst gallertartig aus, es geht aber nach
Rühren in gut auswaschbare Agregate über. Sodann läfst man
skühlung erkalten und saugt die Krystalle ab. Das gut ausgewaschene
alz wird hierauf mit der berechneten Menge Aluminiumsulfat um-
Das Bariumsalz wird zu dem Zweck in 40 Liter siedend heifsem
suspendiert und die nötige Menge Aluminiumsulfat in konzentrierter
Lösung zugegeben. Das Filtrat vom schwefelsauren Barium wird kon-
Hierbei scheidet sich das naphtoldisulfosaure Aluminium (Alumnol)
en Krusten ab, die getrocknet und gemahlen werden. Es ist im
leicht löslich.

s neutrale Aluminiumacetat ist bekanntlich nur in Lösung darstellbar,
rd im Laboratorium durch Auflösen von Aluminiumoxydhydrat in
ure, in den Fabriken durch Zusammengeben der Lösungen von Alumi-
fat und Bleiacetat und nachherige Filtration bereitet. Die Lösung
das Kochen nicht, indem unter Verlust von Essigsäure sich unlösliche
Salze ausscheiden, wovon ja in der Färberei der allerausgedehnteste
ch gemacht wird.

och ist es Athenstaedt[3] 1896 gelungen auch leichtlösliche, haltbare
verbindungen der essigsauren Thonerde mit essigsauren Alkalien zu
n, die in starker Verdünnung selbst Siedehitze vertragen. Werden näm-
ösungen, welche etwa 25 % Aluminiumsubacetat $Al_2(CH_3.COO)_4(OH)_2$
en, mit gleichwertigen Mengen Natriumacetat bezw. Kaliumacetat oder
niumacetat versetzt, so bilden sich Doppelsalze, welche sich aus der
igen Lösung in mikroskopisch kleinen Nadeln gewinnen lassen und
Austrocknen in mäfsiger Wärme und Zerreiben in Pulverform erhalten
n können. Diese Salze lösen sich auch in Alkohol klar auf. Auf
l. Subacetat kommt in ihnen 1 Mol. Alkaliacetat, so dafs die Formel
des Natriumdoppelsalzes $Al_2Na(OH)_2(CH_3.COO)_5$ ist.

---

[1] Ann. 172. 272. — [2] *D. R.-P.* 74209. — [3] *D. R.-P.* 94851.

Das oxalsaure Aluminium-Kaliumsalz-Doppelsalz $3\,K_2C_2O_4 + Al_2(C_2O$ $6\,H_2O$ erhält man[1] in grofsen Krystallen durch Mischen der Kompo in berechneter Menge und Krystallisierenlassen. Dampft man die Lösu Salzes mit Kochsalz etwas ein, so bekommt man Krystalle des Tripe von der Formel $K_2C_2O_4 + 2\,Na_2C_2O_4 + Al_2(C_2O_4)_3 + 8\,H_2O$.

In Aluminiumsalzen wird man das Aluminium durch Glühen, Al_2O_3 zurückbleibt, bestimmen.

Ammoniumsalze.

Neutrale Ammoniumsalze wird man erhalten, wenn man die betre Säure in überschüssigem Ammoniak löst, und die Lösung im Exsikkator Kalihydrat oder auch wohl an freier Luft verdunsten läfst.

Sehr schwache organische Säuren lösen sich manchmal wohl Ammoniak, verlieren dieses aber beim offenen Verdunsten der Lösung so dafs schliefslich die unveränderte Säure zurückbleibt. In solchen kommt man öfters zu den meist gut krystallisierenden Ammoniumsalzen, man in den Exsikkator auf einige angefeuchtete Ätzkalistücke Salmiak so dafs die Verdunstung des Wassers in einer mit Ammoniak ge Atmosphäre vor sich geht.

Weiter stellt man Ammoniumsalze sehr passend durch Einleiten trockenem Ammoniakgas in ätherische oder benzolische Lösungen der Sä dar, wobei sie meist quantitativ auszufallen pflegen.

Manchmal krystallisieren neutrale Ammoniumsalze nicht, wohl aber So liegen z. B. die Verhältnisse bei der Äpfelsäure, deren neutrales nicht krystallisiert, während aus verdünnter Salpetersäure das saure $C_2H_3O<{COONH_4 \atop COOH}$ in grofsen Krystallen anschiefst. Und ebenso liegen bei der Maleinsäure.

Freund und Horst[3] erhielten das saure Ammoniumsalz der Norh säure $C_8H_5O_6NH_4 + H_2O$, indem sie zur wässerigen Lösung des neut Salzes die berechnete Menge freier Säure hinzufügten und eindampften.

Die Isovaleriansäure liefert ein übersaures Ammoniumsalz[4] von Formel $NH_4.C_5H_9O_2 + 2\,C_5H_{10}O_2$.

Das Ammoniumsalz des Pentachlorphenols[5] ist in Wasser fast unlö krystallisiert aus siedendem Ammoniak in Nadeln und ebenso aus Alk

Nach Pellizari[6] absorbiert trockene o-Oxybenzoesäure (Salicyl nur 1 Mol. Ammoniak, während m- und p-Oxybenzoesäure 2 Mol. ab bieren.

Zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes der Salze wird man sie Natronlauge destillieren, und im Destillat das Ammoniak titrimetrisch stimmen. Wir finden hierüber Ausführliches im Schlufskapitel bei Bespre des Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungsverfahrens.

---

[1] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 4. 135. — [2] *Ann. Ch. Ph.* 3. 38. 457.
[3] *B.* 27. 337. — [4] *B. Par.* 27. 104. — [5] *Ann.* 48. 318. — [6] *G.* 14.

Antimonsalze.

imonsalze bezw. Antimonylverbindungen, in denen also SbO an die
nes Wasserstoffatoms tritt, sind nicht viele dargestellt, wenn auch
ines von ihnen, das weinsaure Antimonylkalium, der Brechweinstein
—COOK
, besonders bekannt ist. CAUSSE[1] beschreibt eine saure
—COO.SbO
ing zwischen Brenzkatechin und Antimonyl von der Formel $C_6H_4{<}^{O}_{O}{>}Sb$.
ach RÖSING[2] scheidet sich das Antimonylsalz der Pyrogallussäure
SbO als wohlcharakterisierte Verbindung aus, wenn man zu einer
ı Lösung von Brechweinstein konzentrierte Pyrogallussäurelösung setzt.

Bestimmung des Antimons benetzt man das Salz im Porzellantiegel
it einigen Tropfen Salpetersäure von 1,42 spez. Gew. und gieſst dann
s 10 bis 20 fache seiner Menge an rauchender Salpetersäure zu.
verdampft man im Wasserbade zur Trockne und glüht die zurück-
› Masse von antimonsaurem Antimonoxyd Sb_2O_4 anhaltend, am besten
ch mittels des Gebläses.

Bleisalze.

igsaures Blei erhält man am besten durch Lösen von Bleioxyd in
re, von der man einen Überschuſs anwendet, weil sonst die Lösung
nicht krystallisiert. Auſser in Wasser ist es leicht in 80 prozentigem
löslich[3] dagegen unlöslich in absolutem Alkohol. Kocht man die
mit Bleioxyd, so löst sich ein Teil von diesem, und man erhält das
essigsaure Blei, den sogenannten Bleiessig, mit Hilfe dessen eine Un-
on Säuren sich als basische Bleisalze ausfällen lassen. Wir haben
n einer anderen Stelle des Buches (Seite 91) darauf hingewiesen,
n nach FISCHER[4] besser thut, an Stelle dieses gewöhnlich verwendeten
n Bleiacetats, welches manche auf diesem Wege wohl fällbare Säuren
sfällt, das viel wirksamere reine zweifach basische Salz zu verwenden,
; dessen Herstellung angegeben.
IDER[5] reinigte die Disulfanilsäure durch ihr saures Bleisalz, das er
ellte. Er hatte Sulfanilsäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefel-
ährend 7 Stunden auf 180° in Disulfanilsäure übergeführt. Die dicke
wurde in viel Wasser gegossen und mit Kalk neutralisiert. Nach
icher Konzentration wurde aus dem Calciumsalz der Kalk durch
lsäure und Alkohol als Gips ausgefällt. Nach dem Abdestillieren des
s wurde dann die eine Hälfte der rückständigen Säurelösung mit Blei-
it neutralisiert, worauf zum Filtrat die andere Hälfte zugegeben wurde.
ed sich bei weiterem Eindampfen sehr reines saures disulfanilsaures
›, das zur völligen Reinigung nochmals umkrystallisiert wurde, worauf

Cr. 114. 1073. — [2] *J. pr. Ch.* 75. 185. — [3] *B.* 13. 1646.
B. 27. 3195. — [5] *Ann.* 198. 2.

Zerlegung des im Wasser aufgeschwemmten Salzes durch Schwefelwass die reine Säure lieferte.

LEWKOWITSCH[1] hat mitgeteilt, dafs bei der Darstellung der Glyceri aus ihrem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff stets eine gewisse Menge in Lösung bleibt. Man sei daher gezwungen, wenn man sie ganz rein h wolle, sie aus ihrem Calciumsalz mittels Oxalsäure abzuscheiden.

Verfasser hatte Gelegenheit sich zu überzeugen, dafs die Zerlegung glycerinsauren Bleis auf diesem Wege aber nur dann unvollkommen ist, w die mit Schwefelwasserstoff behandelte Lösung zu konzentriert war. Da ein Verhalten, welches, wie nebenbei bemerkt sein möge, viele organ Metallsalzlösungen zeigen. So fand Verfasser, dafs das Kupfer aus glyc saurem Kupfer in zu konzentrierter Lösung noch schlechter niedergeschl wird als das Blei aus dem Bleisalz.

Es ist das übrigens eine Thatsache ganz allgemeiner Natur, da sie für anorganische Salze gilt. Denn auch aus einer zu konzentrierten C magnesiumlösung, welche Chlorblei[2] enthält, gelingt die völlige Ausfäll des Bleis durch Schwefelwasserstoff nicht. Sie gelingt auch hier erst reichlicher Verdünnung.

In Bleisalzen bestimmt man das Blei durch Abrauchen mit Schw säure als $PbSO_4$.

Bariumsalze.

Die Eigenschaften der Bariumsalze von chemisch einander sehr n stehenden Verbindungen variieren öfters derart, dafs sie besonders gut zu d Trennung dienen können.

Die meisten wasserlöslichen Bariumsalze gewinnt man so, dafs man betreffenden Säuren in überschüssigem Barytwasser löst, und hernach den Überschuss durch Kohlensäure fortnimmt.

Man ist hierbei nicht nur auf wässerige Lösungen angewiesen. E erstens wird Barytwasser durch Alkohol nicht gefällt, und zweitens löst i wasserfreier Ätzbaryt sowohl in Methylalkohol wie in Äthylalkohol. Da v Bariumsalze alkohollöslich sind, ist diese Kenntnis häufig von Wert.

Weiter kann man auch vom Bariumkarbonat ausgehen, indem man Säurelösung mit diesem schüttelt. Die völlige Neutralisation mancher Sä gelingt aber auf diesem Wege nicht. Wenigstens soll Apfelsäure auf die Wege nicht völlig neutralisierbar sein, sondern man soll dieses erst d schliefslichen Zusatz von Barytwasser erreichen können. Wenn man je in der Kälte gefälltes gut ausgewaschenes Bariumkarbonat benutzt, wird auch diese Säure durch längeres Schütteln auf diesem Wege sich ganz stumpfen lassen.

BERTHELOT[3] empfiehlt folgende Art der Überführung von Kalium lösliche Bariumsalze. Man fällt die Kaliumsalzlösung mit Kieselfluorwa stoffsäure, giebt zum Filtrat einen Überschufs von Bariumkarbonat und fil nochmals. Oder man fügt zur Kaliumsalzlösung die theoretische M

[1] *B.* 24. *R.* 653. — [2] *Ar.* 1890. 495. — [3] *Cr.* 109. 227.

schwefelsäure und setzt das etwa 10fache Quantum an absolutem l zu, worauf das Kaliumsulfat ausfällt. Die Lösung der freien Säure mmehr direkt oder nach vorherigem Abdestillieren des Alkohols mit karbonat behandelt.

e unlöslichen Bariumsalze erhält man durch doppelte Umsetzung.

e Bariumsalze pflegen meist reguläre Zusammensetzung zu zeigen, und ır selten stöfst man auf saure Salze.

nd in Säuren neben Karboxylgruppen auch Sulfogruppen vorhanden, l man auch aus diesen, wenn man sie mit Ätzbaryt oder Karbonat neutrale Salze erhalten. Fällt man aber ein saures Natriumsalz wie Oxynaphtoesulfosäure[1] $C_{10}H_5(OH)(COOH)(SO_3Na)$ mit Chlorbarium, so t ein Niederschlag, der aus heifsem Wasser umkrystallisiert werden und der sich ebenfalls als saures Bariumsalz $[C_{10}H_5(OH)(COOH)$ $)]_2Ba$ erweist. Behandelt man aber die Sulfosäure selbst mit Barium-at, so bekommt man das neutrale Bariumsalz $C_{10}H_5(OH){<}{}^{COO}_{SO_3}{>}Ba$.

ach kompliziert zusammengesetzte organisch saure Bariumsalze kommen bei der Glukuronsäure.[2] Dieses merkwürdige Salz zeichnet sich auch ı aus, dafs es von gelber Farbe ist.

EBIG hatte die Inosinsäure aus Fleisch dargestellt, und für eine phos-ie Substanz gehalten. HAISER[3] hat sie später aus dem LIEBIGschen extrakt gewonnen, und sie aus diesem in Form ihres Bariumsalzes ab-len, welches die Formel $C_{10}H_{11}N_4PBaO_8 + 7^1/_2H_2O$ hat. Von diesen ol. Wasser entweichen $6^1/_2$ bei 100° unter gewöhnlichem Druck, das Molekül aber erst bei 100° im Vakuum.

ir kommen nun zur Besprechung einiger Fälle, in welchen die eingangs ehobene wichtige Eigenschaft der Bariumsalze, dafs sie, wenn sie auch nemisch einander sehr nahestehenden Verbindungen z. B. homologen n u. s. w. stammen, dennoch so scharf voneinander abweichende Eigen-n zeigen, dafs sie öfters selbst zur quantitativen Trennung dieser Ver-gen dienen können.

LATAU und LABBÉ[4] haben eine Trennung des Citronellals $C_{10}H_{18}O$ itral $C_{10}H_{16}O$, welche Aldehyde nebeneinander in ätherischen Ölen men und z. B. die Hauptbestandteile des Citronenöls bilden, aufge-, die darauf beruht, dafs das Citronellalnatriumbisulfit mit Barium-lösung einen Niederschlag giebt, während das Citralnatriumbisulfit dieses hut. Sie verfahren bei ihrem Trennungsverfahren so:

e schütteln 500 g Citronellöl mit dem gleichen Volumen konzentrierter nbisulfitlösung und $^1/_3$ Volum Äther 2 bis 3 Stunden lang. Zu dem ı erhaltenen Brei setzt man Wasser. Dabei gehen Citral- und Citronellal-in Lösung, und die anderen Bestandteile des Citronellaöls scheiden ls obere Schicht ab. Nach dem Entfernen dieser setzt man zur gen Lösung eine konzentrierte Bariumchloridlösung. Der weifse Nieder-des Citronellalbariumbisulfits wird abfiltriert, einige Male mit Wasser

---

[1] 22. 788. — [2] *Z.* 3. 442. und *A. Pth.* 28. 355. — [3] *M. Ch.* 16. 190.
[4] *R.-P.* 101540.

gewaschen und noch feucht in alkoholisches Kali gebracht, wodurch Citronellalbariumbisulfit schon in der Kälte wieder in Citronellal und ganisches Bariumsalz zerlegt wird. Ohne das Citronellal vom Bariumsal trennen, fällt man noch durch Einleiten von Kohlensäure den Rest des A als Alkalikarbonat und trennt die alkoholische Lösung vom Niederschl Man destilliert sodann den Alkohol in der Luftleere ab und reinigt zurückgebliebene Citronellal durch Waschen mit Wasser. Die Ausbeute be 25 %. Das im Filtrate vom Citronellalbariumsulfit sich findende C bisulfit zersetzt man durch wässerige Kalilauge und extrahiert das Citral d Äther. Letzteren destilliert man in der Luftleere ab, und reinigt das C gleichfalls durch Waschen mit Wasser. Ausbeute an Citral 5 %.

Lemongrasöl liefert auf diesem Wege 55 % Citronellal und 4 % C Das Verfahren mag bei Gemischen von synthetischen Aldehyden ebe verwendbar sein.

Die Reindarstellung des Guajakols $C_6H_4<^{OH}_{OCH_3}$ aus dem Buchenholz kreosol, welches ein Gemisch einer grossen Anzahl von Substanzen ist, be bisher darauf, daſs man HLASIWETZ[1] folgend durch Zugabe von Kali die Rohphenole in Kaliumsalze verwandelte, und dann das erhaltene Ge mit Äther und Alkohol extrahierte, worauf schwerlösliches Guajakolka zurückblieb. Jetzt führt sie HEYDEN[2] so aus, daſs er die Bariumsalz Phenole zur Trennung heranzieht. Z. B. werden 40 kg Kreosol aus Bu holzteer mit 64 kg rohem, in 150 Liter heiſsem Wasser gelöstem B hydrat gemischt. Man filtriert nach dem Erkalten den Krystallbrei ab, p den Rückstand, wäscht ihn nochmals mit Wasser und scheidet darauf d Zusatz von Salzsäure das nunmehr schon recht reine Guajakol ab, we aber je nach dem Ausgangsprodukte immer noch mehr oder weniger Kr enthält. Aus der angesäuerten Masse wird dieses Gemisch von Guajakol Kreosol durch Wasserdampf übergetrieben. Dasselbe giebt nunmehr mit starker wässeriger Kalilauge ein sofort erstarrendes Kaliumsalz reinem Guajakolkalium.

Zur Bestimmung des Bariumgehalts der Salze raucht man sie mit Schw säure ab. Da sich beim schlieſslichen Glühen mit der organischen Sub etwas Schwefelbarium zu bilden pflegt, was man am Schwefelwasserstoffg nach Zugabe von etwas Salzsäure erkennt, feuchtet man, um dem da bedingten Gewichtsverlust vorzubeugen nach dem Erkalten nochmals verdünnter Schwefelsäure an und glüht schlieſslich weiter.

Will man aber die Zerstörung der organischen Säure, die dieses fahren mit sich bringt, vermeiden, so verfährt man nach SCHOTTEN[3] so, man ca. 1 g des Salzes mit Wasser und 1,5 bis 2 g Soda im Becher auf dem Wasserbade mehrere Stunden unter zeitweiligem Umrühren erhitz das Bariumkarbonat am Boden liegt und die darüberstehende Flüssigkeit klar ist. Nach dem völligen Auswaschen des Bariumkarbonats auf aschef Filter stellt man sodann das Becherglas mit Spuren des darin geblie Niederschlages wieder unter das Filter, gieſst wiederholt warme ganz verd Salzsäure durch das Filter, und wäscht völlig aus. Diese salzsaure L

[1] *Ann.* 106. 339. — [2] *D. R.-P.* 66003. — [3] *Z.* 10. 178.

nunmehr siedend mit siedender[1] Schwefelsäure gefällt u. s. w., und das in gut filtrierender Form erhaltene Bariumsulfat auf dem schon en Filter gesammelt. Die besonderen Vorzüge der Methode bestehen der Möglichkeit gröſsere Substanzmengen zur Analyse verwenden zu , ohne die wertvolle organische Substanz zu verlieren.

Calciumsalz.

Die wasserlöslichen Calciumsalze werden meist durch Lösen der Säuren lkwasser (Kalkmilch) und Entfernen des Überschusses an diesem durch nsäure gewonnen. Da die Kohlensäure hierbei einen Teil des Kalkes alciumbikarbonat in Lösung hält, muſs man die mit ihr behandelte gkeit vor der Filtration zur Überführung des Bikarbonats in das une Calciummonokarbonat stark kochen. Ist das nicht angebracht, so man sich etwa wie SCHULZE und STEIGER[2] zu helfen suchen und die gkeit 24 Stunden in offener Schale an der Luft stehen lassen, um auf Wege zu erreichen, daſs das Bikarbonat sich unter Abscheidung von karbonat möglichst zersetzt.

Weiter erhält man Calciumsalze durch Schütteln der Lösungen von Säuren Calciumkarbonat.

Auch saure Calciumsalze sind bekannt, so das von LIEBIG[3] beschriebene äpfelsaure Calcium.

Ebenso zeigen Calciumsalze Krystallwassergehalte aller Art, so krystallidas malonsaure Calcium mit $1^3/_4$ Mol., indem seine Formel der Zusammensetzung $CaC_3H_2O_4 + 1^3/_4H_2O$ entspricht.

Unlösliche Calciumsalze erhält man durch doppelte Umsetzung.

Die Calciumsalze der primären Alkohole erhält man nach DESTREM[4] h Erhitzen dieser im wasserfreien Zustande mit CaO (oder BaO) auf bis 130°. Gegen Wasser sind sie ganz unbeständig.

Die Calciumverbindungen der Phenole gewinnt man nach NIEDERSERN[5] so, daſs man das jeweilen benutzte Phenol in geringem Überschuſs, zwar in Äther gelöst, auf fein gepulverten gelöschten Kalk einwirken . Die Mischung bleibt 24 Stunden unter öfterem Schütteln stehen, dann der Äther abdestilliert und hierauf die so erhaltene breiige Substanz in den unter Umrühren zur völligen Trockne gedampft. Die erhaltene körnige stanz löst sich hernach in Wasser nahezu wieder völlig auf. Über den rt solcher Calciumsalze zur Trennung isomerer Verbindungen hören wir eres in dem dieser Frage gewidmeten Kapitel.

Zu den Calciumverbindungen der Zucker kommt man etwa, wie es für des Rohrzuckers schon SOUBEIRAN[6] empfohlen hat, indem man eine Lösung 1 Mol. des Zuckers und 1 Mol. Ätzkalk mit Alkohol ausfällt.

In Calciumsalzen bestimmt man das Calcium durch Abrauchen mit felsäure als Calciumsulfat $CaSO_4$.

---

[1] LUNGE. Sodaindustrie Braunschweig 1879. 1. 93.
[2] Z. 11. 47. — [3] *Ann.* 28. 259. — [4] *Ann. Ch. Ph.* 5. 27. 7. — [5] *B.* 15. 1120.
[6] *Ann.* 43. 229.

Will man die Säure nicht darangeben, so wird man mutatis mu
verfahren, wie es SCHOTTEN für Bariumsalze (siehe bei diesen) empfoh
oder sich an das Verfahren E. FISCHERS[1] halten, der wasserlösliche
aus Calciumsalzen so frei zu machen empfiehlt, daſs man das gepulve
in eine verdünnte Lösung von Oxalsäure, von der ungefähr die be
Menge angewandt wird, einträgt, wodurch das Calcium quantitativ
werden muſs. Den kleinen Überschuſs an Oxalsäure fällt man sch
wieder mit Calciumkarbonat aus, und kommt so zur Lösung der
organischen Säure.

Cadmiumsalze.

Cadmiumsalze selbst und Cadmiumdoppelsalze pflegen gut k
stallisieren.

E. FISCHER hat sie häufig zur Reinigung von Säuren in der
gruppe angewandt. So kam er[2] vom rohen ribonsauren Calcium zu
miumsalz derart, daſs der Kalk genau mit Oxalsäure ausgefällt, und
das Filtrat mit überschüssigem Cadmiumhydroxyd etwa $^1/_2$ Stunde
nur noch schwach sauren Reaktion gekocht wurde. Wird die mit T
behandelte Flüssigkeit zum Sirup verdampft, so scheidet sich sodan
längerem Stehen das Cadmiumsalz der Ribonsäure in feinen Nadeln a

FISCHER und FAY[3] fanden, daſs für die Idonsäure auſser dem Br
die krystallisierte Verbindung ihres Cadmiumsalzes mit Bromcadmium c
teristisch ist, weshalb sie sie auch zur Feststellung der Formel benutzten
dieses Doppelsalz zu erhalten, wird die Idonsäure mit der gleichen Meng
miumhydroxyd und der zwanzigfachen Menge Wasser $^1/_4$ Stunde gekoch
mit Kohlensäure behandelt und das Filtrat nach Zugabe der berechneten
Bromcadmium zum Sirup verdampft, worauf sich beim Stehen das Dop
in kleinen Krystallen von der Zusammensetzung $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + CdBr_2$ +
ausscheidet. Das neutrale Cadmiumsalz der Säure ist amorph, eben
Calcium — Barium — und Bleisalz. In gleicher Weise reinigten Fi
und BROMBERG[4] die Xylonsäure als Cadmiumxylonobromid $(C_5H_9$
$+ CdBr_2 + 2H_2O$. Der Entdecker dieserartiger Doppelverbindung
BERTRAND.

Das Cadmium bestimmt man am besten als Oxyd. Denn Cadmi
stimmungen, welche durch Fällen der Salzlösung mit kohlensaurem
und Glühen des Niederschlages ausgeführt werden, geben sehr unsichere R
Die zu niedrig gefundenen Cadmiumgehalte rühren von dem unvermei
Sichverflüchtigen von Spuren Metall des am Filter hängen bleibenden
her. Besser und übereinstimmender werden daher nach BARTH und HLAS
die Resultate bei Ausführung der Analyse durch Übergieſsen der Sal
rauchender Salpetersäure, Abdunsten im Wasserbade und Wiederhol
Operation bis zur völligen Zerstörung der organischen Substanz. Der
trocknete Rückstand wird schlieſslich vorsichtig erhitzt, und das hinterbl
Oxyd andauernd stark geglüht.

---

[1] *B.* 24. 1842. — [2] *B.* 24. 4217. — [3] *B.* 28. 1677. — [4] *B.* 29. 581.
[5] *Ann.* 122. 104.

Chromsalze.

nooxalat $Cr(C_2O_4)$ erhält man beim Ausfällen einer Chromacetat-ittels Oxalsäure im Kohlensäurestrom. Chromioxalat $Cr_2(C_2O_4)_3$ ı beim Auflösen von Chromhydroxyd in wässeriger Oxalsäurelösung. bestimmt das Chrom als Chromoxyd.

Eisensalze.

ınische Eisensalze sind weder in Form von Oxyd- noch Oxydulver-ı beliebt. Meist sind sie wohl auch nach Art des kaum krystallisiert ;enden essigsauren Eisens nicht krystallisierbar. Doch kann diese ıinsichtlich der Oxydverbindungen nicht mehr aufrecht erhalten werden. ›ch Diketone (also nicht Säuren) ganz regulär zusammengesetzte Salze Oxydform, und sind auch gut krystallisierende Eisenchloriddoppel-ıgen erhaltbar. Wir stellen im folgenden die Diketonsalze hinter ›elsalze, weil wir an sie die quantitative Bestimmung des Eisens an-ı wollen.

› BAMBERGER und WILLIAMSON[1] fanden, kann man Eisendoppelsalze ısen, wie Anilin, Pyridin, Chinolin, Piperidin, Tetrahydrochinolin er-wenn man zu ihren Lösungen in rauchender Salzsäure Eisenchlorid-ügt. Verfährt man z. B. so mit dem Dekahydrochinolin, so entsteht be Fällung eines Eisendoppelsalzes, das aus Alkohol in goldgelben, ınzenden Nadeln krystallisiert.

HRMANN und LEVY[2] verrieben 10 g Nitrophenyl-o-phenylendiamin-it 75 ccm Eisessig und 10 ccm 10prozentiger wässeriger Schwefelsäure, das Gemisch in einen Kolben, fügten unter gutem Schütteln 5,5 fein tes β-Naphtochinon hinzu, und liefsen unter Schütteln in Eiswasser bis sich alles gelöst hatte. Diese Lösung wurde dann in dünnem in ein Gemisch von 500 ccm Wasser, 25 ccm verdünnter Schwefel-ıd 50 g Eis gegeben, worauf nach gutem Umschütteln sogleich in eine ierte Lösung von 100 g Eisenchlorid filtriert wurde. Das Eisendoppel-t als sandiges rotes Pulver aus, das sich nicht ohne Zersetzung um-sieren läfst. Es erweist sich als ein Doppelsalz von Eisenchlorid mit ım 2-Nitrophenylisonaphtophenazonium $C_{22}H_{14}N_3O_2FeCl_4$.

ıBEN[3] beobachtete beim Studium der Diketone, dafs während Eisen-in der alkoholischen Lösung dieser Körper nur eine rote Färbung ft, wässeriges Eisenacetat, d. h. eine Mischung von Eisenchlorid und cetat die neutralen Eisensalze von der dem Ferriacetylaceton (C_5H_7 ıntsprechenden normalen Zusammensetzung ausfällt. In dieser Weise ıch das Eisensalz des Oxymethylenkampfers $((C_{10}H_4O)=CHO)_3Fe$

Zur Darstellung dieses Ferrisalzes wurde ein Teil Oxymethylen-in Methylalkohol gelöst, und dazu die möglichst konzentrierte wässerige von 1 Teil sublimiertem Eisenchlorid und 3 Teilen Kaliumacetat, die :haftlich gelöst waren, allmählich zugesetzt. Ist genügend Methyl-

---

. 27. 1466. — [2] *B.* 31. 3098. — [3] *Ann.* 281. 341.

alkohol zugegen, so fällt das Ferrisalz gleich oder nach kurzem Steh
der tiefdunkel gefärbten Lösung als krystallinischer schwarzvioletter
schlag aus, der sich aus Methylalkohol umkrystallisieren läfst. Das
salz scheint etwas flüchtig zu sein, da beim Erhitzen namentlich im V
ein rötliches Sublimat auftritt, der gröfste Teil wird allerdings zersetzt.
ähnliches Eisensalz[1] erhielt er, als er zur alkoholischen Lösung des M
oxydoxalsäureäthylesters erst alkoholische Eisenchloridlösung und dann
riges Natriumacetat im Molekularverhältnis 3:1:3 zufügte, in bordeau
Krystallen.

Die Bestimmung des Eisens aus dem Rückstande bei der Verbren
giebt bei solchen Salzen meist zu niedrige Resultate eben wegen ihrer Flüc
keit. Am besten bestimmt man das Eisen separat, indem man einige
erst mit verdünnter, dann mit konzentrierter Salpetersäure eindampft, hi
vorsichtig erhitzt und schliefslich über dem Gebläse glüht. Wegen der r
zierenden Wirkung der Kohle ist die Behandlung mit Salpetersäure
dem Glühen zweckmäfsig zu wiederholen.

Goldsalze.

Bei Goldsalzen handelt es sich beinahe nie um die Verbindung von
mit einer organischen Säure, sondern fast stets um die Doppelverbin
einer salzsauren Base mit Goldchlorid von der allgemeinen Formel B.HC
$AuCl_3$, welche Doppelsalze meist gut krystallisieren. In ihnen kommt
1 Mol. Base auf 1 Mol. Goldchlorid.

STENHOUSE[2] erhielt, als er eine Lösung von Spartein mit Goldch
versetzte, einen gelben krystallinischen Niederschlag, der sehr schwer in W
und Alkohol löslich ist, aber aus Salzsäure umkrystallisiert werden k
MILLS[3] stellte später durch Analyse seine Formel $C_{15}H_{26}N_2.2HCl.AuCl_3$

Setzt man Goldchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Strychnin,
entsteht nach NICHOLSON und ABEL[4] ein voluminöser hellgelber Nieders
des Doppelsalzes $C_{21}H_{22}N_2O_2.HCl.AuCl_3$, welchen man aus Alkohol
krystallisieren kann. Dagegen zersetzt er sich, wenn man ihn aus siede
Wasser umzukrystallisieren versucht.

Als WILLSTÄTTER[5] zur Lösung des chlorwasserstoffsauren α-Cocain
Goldchloridlösung setzte, fiel ein gelber Brei, der bei gelindem Erw
pulverig wurde. Krystallisiert man ihn aus Methylalkohol um, so erhält
das goldchlorwasserstoffsaure α-Cocain in Blättchen $C_{17}H_{21}NO_4.HCl.Au$

Als SELLE[6] salzsaures Stylophorin in heifsem Wasser löste, und
Tropfen Salzsäure und Goldchloridlösung im Überschufs zusetzte, fi
Niederschlag, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Krystallen e
wurde.

Auch Krystallwassergehalt ist bei Golddoppelsalzen beobachtet w
Während NICHOLSON[7] das Koffeingoldchlorid als wasserfrei beschreibt,
BIEDERMANN[8] mit, dafs sich, wenn man eine heifse, verdünnte Lösung

---

[1] *Ann.* 291. 128. — [2] *Ann.* 78. 28. — [3] *Ann.* 125. 74. — [4] *Ann.* 71. 9
[5] *B.* 29. 2226. — [6] *Ar.* 1890. 102. — [7] *Ann.* 62. 71. — [8] *Ar.* 1883. 18

n in verdünnter Salzsäure mit einer entsprechenden Menge von Gold-
l zusammenbringt, beim Erkalten nahezu die ganze Menge des gebildeten
lsalzes in Blättchen von der Formel $C_8H_{10}N_4O_2.HCl.AuCl_3 + 2H_2O$,
nit 2 Mol. Krystallwasser ausscheidet, und SCHMIDT[1] hat gezeigt, dafs
ynthetische Koffein sich ebenso verhält.
Mit 3 Mol. Wasser krystallisiert das Doppelsalz des β-Dimethylpiperazins[2]
$N_2.2HCl.AuCl_3 + 3H_2O$, während das der α-Verbindung sich wasserfrei
eidet.
Das normale Goldsalz des Trimethylpyrazins

N — CH_3 — H_3C — CH_3 — N

$_0N_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$ scheidet sich aus einer salzsauren Lösung der
auf Zusatz von Goldchlorid zunächst in Öltropfen ab, welche sich jedoch
in prächtige Krystalle umwandeln. Im wasserhaltigen Zustande schmilzt
hon auf dem Wasserbade, wasserfrei erst bei 110° ohne Zersetzung (!).
rend es aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert werden kann, geht
ch BRANDES und STÖHR[3] beim Übergiefsen mit Wasser oder Erhitzen
ihm allein in das modifizierte Salz $C_7H_{10}N_2.AuCl_3$ über, welches erst
137—138° schmilzt und sich bei wenig gesteigerter Temperatur zersetzt.
Auch SALKOWSKI[4] hat recht kompliziert zusammengesetzte Golddoppelsalze
δ-Amidovaleriansäure beschrieben.
Bei sehr empfindlichen Basen, welche z. B. ein gut krystallisierendes
at geben, kommt es vor, dafs Goldchlorid (und auch Platinchlorid) auf
eradezu als Oxydationsmittel wirkt. So gelang es HOFFMANN[5] aus diesem
nde nicht, das Golddoppelsalz des Diamidophenylsulfids zu erhalten, weil
lurch das Goldchlorid sofort verändert wird.

Den Metallgehalt der Golddoppelsalze bestimmt man durch Glühen.
Sollte man ihn aus irgend einem Grunde als Schwefelgold abscheiden
len, so ist zu beachten, dafs nach LEVOL[6] Schwefelwasserstoff nur in der
te Schwefelgold, in der Hitze aber Gold fällt. Die Reaktion vollzieht sich
a nach der Gleichung

$$8AuCl_3 + 3H_2S + 12H_2O = 8Au + 3H_2SO_4 + 24HCl.$$

Will man aufser dem Golde noch das Chlor bestimmen, so verfährt man
ch SCHEIBLER[6] so, dafs man eine abgewogene Quantität des Goldsalzes
sp. Platinsalzes) in Wasser löst, oder bei schwer löslichen Verbindungen
r darin suspendiert und mit Magnesiumband in Berührung bringt, wodurch
s Gold (Platin) in metallischem Zustande unter Wasserstoffentwickelung
fällt wird. Man operiert in der Kälte oder bei schwer löslichen Substanzen
f dem Wasserbade; auch kann man die Flüssigkeit ansäuern. Die mittels

[1] Ar. 1883. 661. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 47. 11. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 53. 504.
[4] *B.* 31. 783. — [5] *B.* 27. 2811. — [6] *B.* 2. 295.

Magnesium abgeschiedenen Metalle werden durch Dekantieren und Filtr[illegible] ausgewaschen. Ist dieses geschehen, so beseitigt man die Filtrate, welche [illegible] Chlorbestimmung dienen, und wäscht das Metall dann nochmals mit Wa[illegible] dem Salzsäure zugesetzt ist, um überschüssiges Magnesium oder etwa [illegible] bildetes Magnesiumoxydhydrat zu beseitigen.

Kaliumsalze.

Kaliumsalze werden im allgemeinen als in ihrer Reaktionsfähigkeit [illegible] Natriumsalzen gleichstehend erachtet. Wenn das auch meist der Fall [illegible] mag, so kann auch so manche Reaktion daran scheitern oder weit ungün[illegible] verlaufen, weil eben statt des Kaliumsalzes das betreffende Natriumsalz [illegible] Anwendung gelangt ist.

Gehen wir gelegentlich der folgenden Mitteilung etwas näher auf [illegible] Gegenstand ein. STOERMER und BROCKERHOF[1] liefsen zur Darstellung [illegible] p-Nitrophenacetol Chloraceton auf p-Nitrophenolnatrium

$$NO_2-C_6H_4.ONa + ClCH_2-CO-CH_3 = NO_2-C_6H_4.O.CH_2-CO-CH_3 + NaCl$$

wirken, fanden dann aber, dafs die Reaktion mit dem Kaliumsalz wei[illegible] besser verläuft. Die Reaktion tritt hier nämlich rascher ein, wodurch den [illegible] starken Nebenzersetzungen vorgebeugt wird. Bei Anwendung des Kaliumsal[illegible] welches sie mit Chloraceton übergossen, worauf sie nicht ganz 3 Stu[illegible] am Rückflufskühler bis zu dessen Siedepunkt erhitzten, erhielten sie 50% [illegible] theoretischen Ausbeute. Wäre es aber nicht vielleicht noch richtiger, [illegible] solchen Fällen Silbersalze anzuwenden. Dazu wird man derartige Phe[illegible] natriumverbindungen mit salpetersaurem Silber umsetzen, das Silbersalz [illegible] saugen und mit Alkohol und Äther waschen. Das hierauf ohne Anwend[illegible] von Wärme durch Liegen an der Luft getrocknete Silbersalz wird sich [illegible] dem gechlorten Körper oft schon in der Kälte, und dann meist quantit[illegible] umsetzen. Nach des Verfassers Erfahrungen wird man bei dieser Art [illegible] arbeiten oft sogar wegen der zu heftigen Einwirkung Verdünnungsmi[illegible] zugeben müssen. Andrerseits mag auch in manchen Fällen wiederum [illegible] wärmen nötig sein.

Kaliumsalze werden zumeist durch Auflösen der Säuren in Kaliumhydr[illegible] oder Pottaschelösung dargestellt.

Hat man unlösliche Salze der Schwermetalle, z. B. ein Bleisalz oder [illegible] Silbersalz oder auch z. B. ein Bariumsalz ins Kaliumsalz überzuführen, [illegible] digeriert man sie längere Zeit auf dem Wasserbade mit Kaliumkarbonatlö[illegible] wobei die Umsetzung quantitativ verläuft. Man kann das Gemisch auch [illegible] dem Wasserbade gradezu zur Trockne dampfen, und hernach mit Wa[illegible] ausziehen. Dann geht neben dem Überschufs der Pottasche das orga[illegible] saure Kaliumsalz in Lösung. Will man nur das organischsaure Kalium[illegible] aus dem Rückstand ausziehen, so digeriert man siedend mit etwa 80 prozenti[illegible]

[1] *B.* 30. 1633.

BARTH und SCHMIDT[1] ihn fast absolut nehmen, da sonst zu viel
m mit in Lösung geht. Ist aber das organischsaure Salz im abso-
ohol gar zu schwer löslich, so ist es am besten, in wässeriger
erst das Chlorkalium mit Silbersulfat in Kaliumsulfat überzuführen,
hon in 70prozentigem Alkohol so gut wie unlöslich ist.

end sich Säuren (abgesehen von den ganz schwachen, die Kohlen-
t mehr auszutreiben vermögen) gegenüber Kaliumhydrat und kohlen-
lium gleich verhalten, gilt von den Phenolen, daſs sie sich wohl
n Alkalien vereinigen, aber kohlensaure Alkalien nicht zu zerlegen
Dieses Verhalten giebt daher eine bequeme Trennungsmethode
sich in einer Lösung Säuren und Phenole gleichzeitig befinden.
abe von kohlensaurem Kalium führt man die Säuren in Salze über,
elt sodann die Phenole aus der Lösung mit Äther aus. Wie weiter
inander abweichende Verhalten der Phenole und sauren Phenolester
asche zur Reindarstellung der sauren Ester dienen kann, ersehen
lgendem.
E,[2] der Entdecker des Phenols im Steinkohlenteer, hat das soeben
Verhalten schon gefunden, und nach ihm vereinigen sich Phenole
Alkalien zu salzartigen Verbindungen, welche begierig Kohlensäure
und sich dabei zersetzen, während nach seinen weiteren Angaben
e Alkalien selbst beim Erhitzen durch Phenole nicht zerlegt werden.
egensatz hierzu berichtet BAUMANN,[3] daſs Phenol bei anhaltendem
it Kaliumkarbonatlösung Kohlensäure austreibt. LEDERER[4] machte
Beobachtung, daſs hydroxylierte Phenolester, so nahe sie sonst in
nschaften dem Phenol stehen, gegenüber Kaliumkarbonat ein ganz
Verhalten zeigen. Sie besitzen nämlich die Fähigkeit mit Kalium-
wenn auch keine eigentlichen Salze so doch krystallisierte Verbin-
geben, eine Eigenschaft, welche dem Phenol selbst und seinen
völlig abgeht.

Dieses Verhalten der hydroxylierten Phenolester gegen Kaliumkarb
kann nun vorteihaft zu ihrer Gewinnung aus Gemengen mit Phenolen
aus Holzteerölen, oder aus Nelkenöl, wo sie mit Terpenen gemischt
u. s. w., dienen.

Lederer reibt zu dem Zweck 1 Teil flüssiges Guajakol $C_6H_4<^{OH}_{O.C}$
welches also ein saurer Phenoläther ist, mit 1 Teil Kaliumkarbonat
Zusatz von etwas Wasser zusammen. Je nach dem Gehalte an Guaj
bildet sich sofort oder nach kurzer Zeit eine ölig durchtränkte Krystallm
welche nach Beendigung der Einwirkung mit Äther oder dergleichen angerü
und durch Absaugen oder Abpressen von der Lauge getrennt wird. D
Zersetzen mit Kohlensäure oder verdünnten Säuren wird aus der Dopp
verbindung das Guajakol dann wieder abgeschieden, und durch Destillati
im Wasserdampfstrome von geringen Mengen harziger Produkte befreit. D
so erhaltene Präparat ist absolut rein. Es krystallisiert nämlich selbst bei
Einbringen eines Guajakolkrystalls in das Wasserdampfdestillat, ohne d
weitere Abkühlung nötig wäre.

Oder 1 Teil Kreosot und 2 Teile konzentrierte Pottaschelösung wer
einige Zeit durchgeschüttelt. Man läfst alsdann absetzen, trennt den wä
rigen Teil vom Öl und rührt den Rückstand mit Äther an, wodurch
Kaliumkarbonatverbindung in krystallinischer Form abgeschieden wird. N
Entfernung der Lauge wird der Krystallbrei wieder in der eben angegeb
Weise zerlegt, und man erhält so ein Produkt, welches völlig frei von
wertigen Phenolen ist.

1 Teil Nelkenöl und 1 Teil Kaliumkarbonat werden einige Zeit sorgfält
durcheinander gemischt. Das Reaktionsgemenge wird alsdann mit Äther
gerührt, die Lauge auf die vorige Weise entfernt, und der krystallinisc
Rückstand dann weiterverarbeitet, er liefert Eugenol $C_6H_3 \begin{cases} OH \\ O.CH_3 \\ CH_2-CH= \end{cases}$

Das Gemenge von Methyl- und Dimethylhydrochinon, welches man d
Erhitzen von Hydrochinon mit Kaliumhydroxyd und Jodmethyl erhält,
um es zu trennen, mit einer konzentrierten Pottaschelösung geraume Zeit
schüttelt. Nach dem Ablassen des wässerigen Teiles wird der Rücksta
mit einem Gemisch aus Benzol und Petroläther behandelt, die abgeschied
Krystallmasse auf dem Filter gesammelt, und schliefslich durch verdü
Säuren zersetzt, wobei sich Methylhydrochinon $C_6H_4<^{OH}_{O.CH_3}$ in fester F
abscheidet.

Dafs der Imidwasserstoff leicht durch Metalle ersetzbar ist, ist
bekannt. Soll Kalium an seine Stelle treten, so wird man das Imid in
berechneten Menge Kalilauge lösen, und die Lösung eindampfen. D
scheinen auf diesem Wege nicht alle Imide ihr Kaliumsalz zu liefern. D
um zu dem des Diphenylamins zu kommen, erhitzten Häussermann u
Bauer[1] eine Lösung von 1 Teil Kalium in 15 Teilen Diphenylamin im Was
stoffstrom auf 240—245°. Sie liefsen zur heifsen Lösung, was wir wegen d

[1] *B.* 31. 2988.

nutzung solcher Salze anführen, allmählich 3,5 Teile o-Chlortoluol zu-
Es entstand das bis dahin unbekannte

$$\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>NK + Cl.C_6H_4-CH_3 = \frac{C_6H_5}{C_6H_5}>N-C_6H_4-CH_3 + KCl$$

l-o-toluidin, welches durch Vakuumdestillation und nachheriges Um-
sieren schliefslich rein erhalten wurde. Seine Nitrierung finden wir
m Buche.

s Kalium wird stets als K_2SO_4 gewogen, wie man es durch Ab-
der Salze mit Schwefelsäure, von der einige Tropfen genügen, erhält.

Kobaltsalze.

erbindungen von Kobaltchlorür mit Basen lernten wir Seite 452 kennen.
entlichen Kobaltsalzen kommt man durch Auflösen des Karbonats in
ure. Läfst man eine so gewonnene Lösung von citronensaurem Kobalt
g verdunsten, so scheidet sich entsprechend der dreibasischen Citronen-
las Salz von der Formel $(C_6H_5O_7)_2Co_3 + 14H_2O$ aus.
Kobaltsalzen bestimmt man das Metall als solches, da seine Oxyde
lühen im Wasserstoffstrom in dieses übergehen.

Kupfersalze.

upfersalze zeigen so vielseitige Eigenschaften, und Kupferverbindungen
cht nur mit Säuren, sondern auch mit zahlreichen anderen Körperklassen,
nen nur die der Diketone bis jetzt ausführlich untersucht sind, dar-
, dafs ihre Anwendung gewifs noch nicht in dem Mafse stattfindet, als
verdient. Namentlich ihre häufig zu beobachtende Löslichkeit in Sol-
aller Art kann sicher die Reindarstellung vieler Verbindungen in
hrer Kupferverbindungen erleichtern.
an wird zu Kupfersalzen so kommen, dafs man Kupferhydroxyd oder
karbonat mit den Lösungen der Säuren schüttelt, oder auch durch
e Umsetzung. Weiter kann es auch angebracht sein, sie in ammoniaka-
Lösung darzustellen. So scheidet sich das Kupfersalz der o-Nitro-
zimtsäure[1] beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der Säure
moniakalischer Kupferlösung in grünen Warzen ab.
ersetzt man eine Lösung von neutralem β-methyladipinsaurem Ammonium[2]
pfersulfat, so entsteht in der Kälte ein weifsgrüner amorpher Nieder-
Läfst man aber den Niederschlag längere Zeit unter Wasser stehen
cht man in verdünnter Lösung, so verwandelt er sich in feine blau-
Prismen, ein Verhalten, welches ganz dem des adipinsauren Kupfers
ht, somit ganzen Säureklassen eigentümlich zu sein scheint.
s Kupfersalz der Phenyllävulinsäure[3] ist z. B. in Wasser unlöslich,
r bequem darstellbar, löst sich aber in Alkohol.

---

[1] *Ann.* 262. 155. — [2] *B.* 27. 1820. — [3] *Ann.* 266. 122.

Zur Reinigung der Hygrinsäure kochten LIEBERMANN und Kü rohe Hygrinsäure mit frischgefälltem Kupferoxyd. Das Filtrat vom ungel Kupferoxyd wurde zur Trockne gedampft, und hinterliefs eine schwar Masse. Dieses wurde so lange mit Chloroform extrahiert als es sich blau färbte. Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms bleibende stand ward sodann mit Wasser aufgenommen, und nach dem Erkalten Porzellan gestrichen, wobei die Verunreinigungen von diesem aufgesogen w während das Kupfersalz als schön blaue Krystallmasse an der Oberf zurückbleibt. Zur völligen Reinigung wird das so erhaltene Salz noch in Chloroform gelöst und mit absolutem Äther gefällt. Nötigenfalls w diese Operation wiederholt, bis der entstehende Niederschlag aus isoli Nädelchen von rein blauer Farbe des hygrinsauren Kupfers $(C_6H_{10}NO_2)$ bestand. Diese Nadeln sind auch in Wasser und Alkohol löslich, aber löslich in Äther und Benzol.

Hinsichtlich der Löslichkeit von Kupfersalzen sei weiter angeführt, sich das Kupfersalz des Acetondikarbonsäureäthylesters[2] $Cu(C_9H_{13}O_4)_2 + 2$ in heifsem Alkohol und Benzol löst, besonders leicht aber ebenfalls in Chl form, und schwer in Äther und Schwefelkohlenstoff. Man kommt zu dem durch Fällen des Monokaliumsalzes des Esters mit Kupfersulfat. Dieses hinwiederum erhält man aus dem Ester und 1 Mol. alkoholischem Kali.

Versetzt man die wässerige Lösung der Natriumverbindung des Ph oxalessigesters[3] mit Kupferacetat, so scheidet sich ein dunkeles Harz ab, beim Reiben nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Im Wasser sind Krystalle unlöslich, in Äther und Ligroin ziemlich leicht, in Alkohol Benzol sehr leicht löslich.

Schüttelt man den Diacetessigester mit Kupferacetatlösung, so erhält sein in Wasser schwerlösliches Kupfersalz von der Formel $Cu(C_8H_{11}O_4)_2$ $2H_2O$ als krystallinischen Niederschlag. Beim Liegen über Schwefels verliert es sein Krystallwasser und ist alsdann leicht mit blauer Farbe Alkohol und Äther löslich.

Zu der mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung des rohen Ac acetons, deren Gewinnung nach CLAISEN[4] wir bei der Kondensation mit Natriumäthylat kennen lernen werden, setzt er, um den Körper rein zu halten, eine Lösung von Kupferacetat. Diese erhält er so, dafs er 1/2 gepulvertes käufliches Kupferacetat mit 5—6 Litern Wasser einige Stun erwärmt, und die Lösung von dem ungelösten basischen Salz abgiefst, rauf er sie noch lauwarm, bevor erhebliche Mengen von Kupferacetat wi auskrystallisiert sind, verwendet. Auf ihren Zusatz scheidet sich massen blaues Kupferacetylaceton aus, welches man nach einigen Stunden a absaugt. In noch feuchtem Zustande wird es in einer mäfsigen Menge Ä suspendiert, und unter gutem Umschütteln so lange mit 20prozen Schwefelsäure versetzt, bis alles Feste verschwunden ist, und das Ganze in zwei klare Schichten teilt. Die obere ätherische Schicht wird getroc und fraktioniert destilliert, wodurch man zum reinen Diketon $CH_3—C$ $CH_2—CO—CH_3$ kommt.

---

[1] *B.* 24. 410. — [2] *Ann.* 261. 176. — [3] *B.* 17. 72.
[4] *Ann.* 277. 169.

ı Patent[1] wird die Gewinnung des gleichen Körpers folgender en.

ält das Acetylaceton durch Kondensation von Aceton und Essig-Natrium schliefslich in einer wässerig alkalischen Lösung. Die ın leicht durch das Kupfersalz dieses Diketons bewirkt werden. erzu die Lösung eben mit Essigsäure an, und setzt dann Kupfer-u, worauf sich das blaue Kupfersalz des Acetylacetons

$$
\begin{array}{c}
CH_3-CO-CH-CO-CH_3 \\
| \\
Cu \\
| \\
CH_3-CO-CH-CO-CH_3
\end{array}
$$

ltrierte und ausgewaschene Kupfersalz wird durch Schütteln mit nter Schwefelsäure zersetzt, und diese Lösung mit Chloroform . Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt fast ceton, welches beim Rektifizieren zwischen 135 und 142° übergeht.

Kupfersalz zur Reindarstellung einer Säure dienen, so wird man ıist das Kupfer mittels Schwefelwasserstoffs niederschlagen. Schon te 460) wurde erwähnt, dafs das manchesmal Unbequemlichkeiten Gewinnung von freier Amidoessigsäure aus ihrem Kupfersalz ıer Kraut,[2] dieses Salz in Wasser zu lösen, etwas frisch ge-rdehydrat zuzusetzen, mit Schwefelwasserstoff zu sättigen und iltrieren. Bei dieser Art des Arbeitens setzt sich nach ihm der gut ab, und so erweist sich hier die Thonerde als ein ge-ıl, um zu verhindern, dafs sich das Schwefelkupfer in kolloidaler feiner Form abscheidet. Dieser Thonerdezusatz mag sich daher ähnliche Schwierigkeiten vorliegen, empfehlen. Natürlich darf ; Hydrat nicht lösen. Siehe auch weiterhin beim Silber dessen als Schwefelsilber.

'ersalzen bestimmt man im allgemeinen das Kupfer als Cu_2S, ı Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom erhalten wird. Die t dieser altbewährten Methode wird von Uhl[3] neuerdings bestritten. nen auch organische Kupferverbindungen vor, welche etwas flüchtig .alb weder für sich noch im Sauerstoffstrom geglüht werden können, an Kupfer zu erleiden. Nach Walker[4] verfährt man mit ihnen sie im Roseschen Tiegel zuerst gelinde im Schwefelwasserstoff-ıt, bis die organische Substanz verflüchtigt ist, und hierauf die Wasserstoffstrom beendigt.

Lithiumsalze.

hiumsalz der Bernsteinsäure krystallisiert im Vakuum aus der ösung von der Formel $C_4H_4O_4.Li_2$. Auch das Lithiumsalz der ist aufserordentlich wasserlöslich.

[1] P. 49542. — [2] *Ann.* 266. 296. — [3] *B.* 23. 2153. — [4] *B.* 22. 3246.

Das Lithium wird in ihnen durch Abrauchen der Salze mit Sch
säure bestimmt, wobei Lithiumsulfat Li_2SO_4 hinterbleibt.

Magnesiumsalze.

Magnesiumsalze werden viel nach den allgemeinen Methoden darg
GAZE[1] erhielt das Magnesiumsalz der Propionsäure in krystalli
Zustande durch Lösen desselben in Alkohol und Zugabe von Essige
dieser Lösung.

KILIANI[2] diente als einer der Beweise für die Richtigkeit der I
der Digitogensäure der Metallgehalt des krystallisierten Magnesiumsalze
netzt man diese Säure zuerst mit Alkohol, fügt dann stark verdünnte
lauge hinzu, bis gerade noch ein kleiner Rest Säure ungelöst bleibt, und
hierauf zu der filtrierten Lösung soviel Wasser, daſs Magnesiumnitrat (
eben noch eine ganz schwache Trübung hervorruft, so scheidet sich na
satz eines Überschusses von diesem Reagens innerhalb 24 Stunden d
gitogensaure Magnesium in weiſsen Krusten ab, die mit kaltem Wass
waschen werden.

Man ist im allgemeinen nur gewöhnt mit Kalium- und Natriumalk
zu arbeiten. Nun hat jedoch SZARVAZY[3] im Jahre 1897 gezeigt, daſs
nesiummethylat nicht schwerer zugänglich ist als diese Alkoholate, u
mag vielfacher Anwendung fähig sein.

Man kommt zu ihm so, daſs man bei Zimmertemperatur ganz b
Magnesium mit absolutem Methylalkohol übergieſst, worauf nach kurz
eine regelmäſsige Gasentwickelung beginnt. Die Flüssigkeit erwärmt
nach Verlauf einiger Stunden ist das Metall verschwunden, und an
Stelle ein gallertartiger Niederschlag getreten. Enthält die Lösung etw
Magnesium auf 40 g $CH_3.OH$, so scheiden sich in einigen Tagen groſse Kr
von der Formel $Mg<^{O.CH_3}_{O.CH_3}$ ab. Ist die Lösung konzentrierter, so e
sie beim Abkühlen, bleibt aber klar. Erwärmt man sie jedoch auf 40
so scheidet sie das Magnesiummethylat pulverig ab. Das krystall
Methylat löst sich sowohl in Methyl- wie in Äthylalkohol und in E
Das amorphe Methylat ist in ihnen so gut wie unlöslich.

In Magnesiumsalzen bestimmt man das Magnesium durch Glühen,
als Rückstand Magnesiumoxyd MgO erhalten wird.

Mangansalze.

Das Mangansalz der Mellithsäure von der normalen Zusammens
$C_{12}O_{12}Mn_3 + 18H_2O$ wird z. B. durch Sättigen der wässerigen Säure
mit Manganoxydulkarbonat erhalten.[4] Es löst sich leichter in kalte
in heiſsem Wasser.

[1] *Ar.* 1891. 490. — [2] *B.* 23. 343. — [3] *B.* 30. 808 und 1836.
[4] *Ann.* 81. 168.

ıgansalze analysiert man so, daſs man sie nach dem Verglühen noch it salpetersaurem Ammoniak glüht, worauf der Rückstand aus ›esteht.

Natriumsalze.

Natriumsalzen pflegt man mittels Natronlauge oder Natriumkarbonatm kommen.

er in vielen Fällen wird auch die Verwendung von Natriummethylat triumäthylat angebracht sein, die das darzustellende Salz sogleich in ›rm liefern können. Auch wird man Natriumamalgam verwenden können.

ı sehr viele Natriumsalze organischer Säuren in Alkohol löslich sind, ıan sie durch Extraktion mit diesem z. B. von bei ihrer Herstellung üssig angewandter Soda trennen.

iese Löslichkeit der meisten organisch sauren Natriumsalze in Alkohol gensatze zur Unlöslichkeit des Natriumkarbonats, sowie einer groſsen sonstiger anorganischer und organischer Körper (aller Eiweiſsstoffe z. B.) ı, hat Verfasser häufig folgenden Weg zur Gewinnung organischer in Form ihrer Natriumsalze aus Gemischen verschiedenster Art einn lassen. Das Material wird mit wässeriger heiſser oder kalter Natronextrahiert, und im Filtrat hierauf das Ätznatron durch Einleiten von säure in kohlensaures Salz übergeführt. Nachdem das Filtrat hernach n Wasserbade soweit wie möglich eingedampft ist, liefert die Extraktion ckstandes mit 80—90prozentigem Alkohol das organisch saure Natriumverhältnismäſsig reinem Zustande.

RÜHL[1] erhielt das Natriumsalz der Camphokarbonsäure, indem er die in Wasser suspendierte und hierauf Natronlauge bis zur schwach chen Reaktion zugab. Nach dem Einleiten von Kohlensäure dunstete Flüssigkeit im Vakuum ein und nahm den Rückstand mit absolutem ıl wieder auf. Beim Eintrocknen dieses Lösungsmittels wiederum über elsäure wurde ein krystallinisches Pulver erhalten, welches in Wasser, alkohol und Chloroform leicht löslich war, und durch Verdunsten der gen Lösung dieses Pulvers an der Luft kam er dann zu ziemlich sgebildeten Krystallen des gesuchten Natriumsalzes.

uch im Wasser schwer lösliche Natriumsalze kommen öfters vor, ganz ıen davon, daſs viele in Salzwasser schwer löslich sind, also ausgesalzen können.

ür letzteres finden wir in der Patentlitteratur zahlreiche Beispiele. Wenn uren auf diesem Wege in Form ihrer Natriumsalze isoliert werden, eran oft saure Salze. Auch für das Laboratorium kann das Verfahren ıgebracht sein. So hat KÖNIG[2] die Sulfosäure der α-Oxynaphtoe- $C_{10}H_5(OH)(COOH)(SO_3H)$ dargestellt, und giebt an, daſs, wenn man ırme Lösung der Säure mit gesättigter Kochsalzlösung in starkem ıuſs versetzt, ein saures Salz von der Formel $C_{10}H_5(OH)(COOH)(SO_3Na)$ welches sich aus reinem Wasser, in dem es leicht löslich ist, umsieren läſst. Erwärmt man die Säure mit einem Überschuſs von

24. 3390. — [2] *B.* 22. 787.

Natronlauge, so erhält man statt dessen sogleich das basische Salz $C_{16}H$ $(COONa)(SO_3Na)$, welches aber kaum umkrystallisiert werden kann.

Buchner[1] erwähnt, daſs das Natriumsalz der Acetylendikarb essigsäure in kaltem Wasser schwer löslich ist. Die gleiche Eigensch nach Krafft[2] das cetylbenzolsulfosaure Natrium.

Das Natriumsalz der Anthracenmonosulfosäure[3] ist in kaltem Wa gut wie unlöslich, das der Anthrachrysondisulfosäure[4] schwer löslich.

Das Natriumsalz der Dihydrooxyweinsäure[5] ist so unlöslich, daſs den Lösungen der Säure durch Natronlauge ausgefällt wird, wodurch ein Gehalt an ihr von weniger als 1 % nachgewiesen werden kann. Gewinnung der freien Säure aus dem Natriumsalz leitet man, nachdem die Säure auf diesem Wege abgeschieden hat, salzsaures Gas in eine ätherische Suspension von ihm.

Andererseits ist wiederum das Natriumsalz eines Benzyllaktons[6] nur in Wasser und absolutem Alkohol, sondern auch in heiſsem Äth lich. Man erhält es, indem man zum Benzyllakton Natronlauge setzt erwärmt, bis alles gelöst ist, worauf es beim Erkalten auskrystallisiert.

Die Verwendung von Natriumäthylat ersehen wir aus folgendem. Bi und Walden[7] erhielten bromessigsaures Natrium in einer Ausbeute 95 %, als sie 100 g Bromessigsäure in 750 ccm Äther lösten und dann Abkühlung eine mit 250 ccm Äther verdünnte Lösung von 16,5 g Na in 165 g Alkohol flieſsen lieſsen, als schneeweiſses Salz. Zum α-brompr saurem Natrium[8] kamen sie durch Eingieſsen einer konzentrierten alkohol Lösung von Natriumäthylat in eine gekühlte ätherische Lösung der α- propionsäure.

Mittels Natriumalkoholat wird man auch am besten die Natrium der Phenole herstellen. Man löst dazu z. B. das Phenol, also einen Al der Benzolreihe, in einem Mol. Natriumäthylat und trocknet hernach Wasserstoffstrome. Im Natriummethylat und Natriumäthylat sieht man gewöhnlich nur Reagentien für die Umsetzung mit anderen Körpern. aber die Alkoholate von selbst so komplizierten Alkoholen, wie sie z. der Terpenreihe gemischt mit Kohlenwasserstoffen und anderem vorko zu deren Reinigung dienen können, haben Tiemann und Krüger im 1896 erkannt.

Die fortschreitende Erschlieſsung der Terpengruppe hatte während vorangehenden Jahre Anlaſs zur Ausbildung von Verfahren gegeben, gestatten, Alkohole von beigemengten indifferenten Verbindungen und lich von Kohlenwasserstoffen zu trennen. Auf viele dieser Verfahren Patente nachgesucht worden. Die meisten von ihnen gründeten sich damals längst bekannte Thatsache, daſs die Anhydride zweibasischer Sä z. B. der Bernsteinsäure, Phtalsäure, Kampfersäure, bei dem Erhitzen Alkoholen nach der Gleichung:

$$R^I{<}^{CO}_{CO}{>}O + ROH = R^I{<}^{COOR}_{COOH}$$

in Estersäuren übergehen, welche schwer flüchtig und in Alkalilauge l

[1] *B.* 22. 845. — [2] *B.* 19. 2983. — [3] *D. R.-P.* 72226. — [4] *D. R.-P.* 71
[5] *B.* 28. *R.* 303. — [6] *B.* 27. 2225. — [7] *Ann.* 279. 46. — [8] *Ann.* 279.

etzlich sind, und dafs viele derselben — und dazu gehören auch ole dieser Gruppe — längeres Erhitzen auf höhere Temperatur, sich allein und namentlich in Anwesenheit starker Säuren, nicht sondern dabei vielfach verändert werden, Umlagerungen erleiden Wasserabspaltung in Kohlenwasserstoffe übergehen u. s. w.

nn man z. B. die Alkohole Geraniol, Citronellol[1] u. s. w. durch Erden Anhydriden der Phtalsäure, Bernsteinsäure oder Kampfersäure sprechenden Estersäuren umwandeln, während der Alkohol Linalool hen Bedingungen zersetzt wird.

mt war auch, dafs die Terpenalkohole sich gegen alkalische Agentien inen weit beständiger als gegen saure Agentien erweisen.

geschilderte Sachverhalt veranlafste nun Tiemann und Krüger, ung von Alkoholen ein Verfahren auszuarbeiten, welches die erÜbelstände vermeidet und aufserdem den Vorteil bietet, auf alle anwendbar zu sein. Auch diese Methode beruht schliefslich auf Reaktionen, die hier nur eine vorzügliche Verwendung finden.

man in die absolut ätherische Lösung eines Alkohols Natrium rteilten Zustande, zweckmäfsig in Form eines dünnen Drahtes bringt, er betreffende Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur in das ent- Natriumalkoholat umgewandelt, das sich meist am Boden des ls gelatinöse oder feinpulverige Masse abscheidet.

besondere Vorsicht des Arbeitens in ätherischer Lösung braucht sen nicht bei der Darstellung aller Natriumalkoholate anzuwenden. nan z. B. behufs Darstellung des Linaloylnatriumalkoholats alsbald re Menge von Natrium in Linalool auflösen, wenn man die Opeluftverdünnten Raume ausführt und dadurch dafür sorgt, dafs der Wasserstoff sofort entfernt wird. In diesem Falle darf man die lurch Erwärmen unterstützen. Das unangegriffene Natrium wird Erkalten von der Auflösung des Linaloylnatriumalkoholats in über- Linalool getrennt, und danach das letztere im luftverdünnten

$$C_6H_4<{CO \atop CO}>O + NaOR = C_6H_4<{COOR \atop COONa}$$

die Umsetzung in phtalestersaures Natrium. Man läſst, damit die
ständig geschieht, das Gemenge einige Tage bei Zimmertemperatur
Fügt man nun Wasser hinzu, so geht beim Umschütteln das phtalest
Natrium in die wässerige Lösung, während im Äther überschüssiges
säureanhydrid, unangegriffener und regenerierter Alkohol u. s. w. zurück
Die wässerige Lösung des phtalestersauren Natriums kann beliebig
Äther u. s. w. gewaschen und so völlig gereinigt werden.

Aus dieser Lösung läſst sich die freie Phtalestersäure durch A
und Ausäthern gewinnen. Bei Verarbeitung kohlenstoffreicher Alkohol
man durch konzentrierte Alkalilauge das phtalestersaure Natrium au
salzen, wobei es sich in der Regel über der alkalischen Flüssigkeit a
flüssige Seife ansammelt.

Die freie Phtalestersäure oder das phtalestersaure Natrium las
durch alkoholische Kalilauge bei Zimmertemperatur in wenigen Stund
seifen. Das Fortschreiten und die Beendigung dieses Prozesses las
nach dem Auskrystallisieren der in Alkohol bezw. alkoholischer K
schwerlöslichen neutralen phtalsauren Salze leicht beurteilen.

Wenn man die davon abgegossene alkoholische Lösung mit ein
reichenden Menge Wasser versetzt, so scheiden sich die in Freiheit ge
in Wasser schwer oder unlöslichen Alkohole als Öl ab.

Auf diesem Wege findet also die Reindarstellung dieser Alkohol
Anwendung stark saurer Agentien statt. Nachteil der Methode
Schwierigkeit, die Alkohole annähernd quantitativ in ihre Natrium
dungen überzuführen, sowie die leichte Dissoziierbarkeit der letztere
Verarbeitung der Terpenalkohole betragen die Ausbeuten an Rein
gewöhnlich 40—60 % vom Gewichte des angewandten Rohmaterials.

Wenn man will, kann man diese Methode als eine Art Übert
der uns bereits bekannten Reinigung von Phenolen der Benzolreihe i
ihrer Kaliumsalze (siehe Seite 469), die bei diesen sich allerdings sc
Zusatz von Kalilauge bilden, auf die Phenole der Terpenreihe, das sin
die Alkohole, um die es sich hier handelt, betrachten. Aber and
zeigt uns diese Reinigungsmethode so recht, wie schwer es sein kan
in der einen Reihe bekannte Reinigungsmethode in brauchbarer We
ähnliche Körper einer anderen Reihe zu übertragen, und welche
schärfe oft dazu gehört, so einfach auch nachträglich das Ganze ersc

Natrium löst sich, wie zum Schluſs bemerkt sei, in Diazoamid
unter Wasserstoffentwickelung, und das entstandene Salz

$$\begin{array}{c} C_6H_5-N-N=N-C_6H_5 \\ | \\ Na \end{array}$$

kann aus Äther in langen Nadeln erhalten werden. Mit Wasser ze
sich aber sofort.[1] Vielleicht sind auch ähnliche Salze darstellbar,
manchen Umsetzungen tauglich.

[1] *B.* 27. 2315.

\s Natrium wird in den Natriumsalzen durch Abrauchen mit Schwefeln schwefelsaures Natrium übergeführt und nach dem Glühen als ısulfat gewogen.

Nickelsalze.

tronensaures Nickel erhält man durch Auflösen von Nickelkarbonat ır wässerigen Citronensäurelösung und nachheriges freiwilliges Ver-ı dieser Lösung von der Formel $(C_6H_5O_7)_2Ni + 14H_2O$.

ickelsalze sind auch zur Trennung isomerer Sulfosäuren herangezogen ı und zwar speziell der Propylbenzolsulfosäuren (siehe im Kapitel ıung isomerer Körper").

lickelsalze hinterlassen nach dem Glühen NiO.

Palladiumsalze.

Krystallisierte Palladiumsalze kennt man wohl nur in Form von elsalzen. So hinterbleibt mellithsaures Palladium beim Verdampfen einer gen Mellithsäurelösung mit Palladiumoxydul als braunes amorphes das mit Ammoniak (!) das Doppelsalz[1] $C_{12}O_{12}Pd_3 + 12NH_3 +$) bildet.

Das Doppelsalz des Palladiumchlorürs mit dem β-Äthylpyridinchlorhydrat[2] $N \cdot HCl)_2PdCl_2$ bildet granatrote Krystalle.

Palladiumsalze hinterlassen beim Glühen ihr Palladium als solches.

Platinsalze.

Auch vom Platin sind wohl nur Doppelsalze mit den Chlorhydraten ıischer Basen bekannt.

Sie sind sicher die am meisten von allen Doppelsalzen dargestellten. Wir a im folgenden ihre Darstellung, ihre Zusammensetzung, die Wieder-ınung der Basen aus ihnen und ihre Analyse zu besprechen.

Es ist allgemeiner Gebrauch, sie durch Zugabe von Platinchlorid[3] zur srigen oder alkoholischen oft mit Salzsäure angesäuerten Lösung des ydrats der Base darzustellen.

Ann. 81. 164. — [2] *J. B.* 1864. 437.

Bei der Darstellung von Platinchlorid wird man am besten nach der Methode ɪʟʟᴏ (*J. pr. Ch.* 1. 78. 370) verfahren. Nach ihm kann man Platin ohne jeden zen Rückstand und selbst in bedeutenden Mengen in verhältnismäfsig kurzer a Lösung bringen, wenn man den Druck, unter dem das Königswasser kocht, ſsert. Man bewerkstelligt das am besten dadurch, dafs man die Lösung in Kolben vornimmt, den man mit einem gebogenen Glasrohr verschliefst, dessen er Schenkel etwa 1 m tief in Wasser taucht. Die Dämpfe der Säure über-n wohl noch diesen Druck, trotzdem geht aber die Lösung in kurzer Zeit ohne stand vor sich. Verfasser findet die Methode sehr brauchbar.

Was die Menge Königswasser, die meist viel zu grofs genommen wird, betrifft, rwende ich auf 1 Gewichtsteil gewalztes Platin 4 Teile eines Gemisches aus HNO_3 von 35° B. und 3 Teilen HCl von 20° B. Dieses Gemisch gebe ich 'ortionen etwa nach je 2 Stunden in den Kolben.

Veiter verfährt man nach Dᴜᴠɪʟʟɪᴇʀs (*Ann. Ch. Ph.* 5. 10. 372) zur Wieder-ung des Platins aus den Chlorplatindoppelsalzen, eine so oft zu lösende

Will man aber in zuverlässig neutraler Lösung arbeiten, was bis
noch wenig Brauch ist, denn das Platinchlorid pflegt meist sauer zu
wird man statt des Platinchlorids eine zuverlässig neutrale Natrium
chloridlösung verwenden müssen.

Hesse[1] teilt in dieser Beziehung über die Platinsalze des
cinchonins folgendes mit. Wird die wässerige Lösung des Chlorhy
dieser Base mit neutralem Platinchlorid (Natriumplatinchloridlösung)
mischt, so entsteht das neutrale Platinsalz, dagegen bei Anwendung
saurem Platinchlorid (Platinchlorwasserstoffsäure) das saure Platinsalz.
empfiehlt sich in letzterem Falle die Lösung des Chlorhydrats mit Salz
schwach anzusäuern. Das neutrale Platinsalz wird zunächst als ein
flockiger Niederschlag erhalten, welcher sich bald zu Nadeln umlagert.
Analyse ergiebt die Formel $(C_{19}H_{24}N_2O)_2PtCl_6H_2$. Das saure, schon
dargestellte Salz scheidet sich dagegen aus Salzsäure in großen Kryst
aus. Seine Formel ist $C_{19}H_{24}N_2O \cdot PtCl_6H_2 + 2H_2O$. Wird die Lö
so stark angesäuert, daß auf 1 Mol. Base 2 Mol. HCl kommen, so kry
siert das Salz mit 3 Mol. Wasser.

Die Platinsalze fallen größtenteils krystallinisch aus oder gehen
sehr rasch in diesen Zustand über; so erwähnt z. B. Nietzki[2],
wenn man die wässerige Lösung des Chlorhydrats des Phenosafranins
Platinchlorid versetzt, ein roter käsiger Niederschlag entsteht, der
nach wenigen Augenblicken in prachtvoll goldglänzende Blättchen verw
In ihrer Zusammensetzung entsprechen die Salze mit verschwindenden
nahmen (siehe weiterhin) dem Platinsalmiak $PtCl_4 + 2NH_4Cl$, in dem
Ammoniak durch die betreffende Basis vertreten ist.

Sie sind im Wasser meist unlöslich oder doch sehr schwerlöslich, eb
in Alkohol, in Äther u. s. w. Es kommen aber selbst ätherlösliche zwis
ihnen vor, und das giebt dann, wie leicht einzusehen ist, vorzügl
Trennungsmethoden ab.

Nachdem z. B. die Anwesenheit der Glycerinphosphorsäure im
ermittelt war, erschien es von Interesse, auch das andere Spaltungspro
des Lecithins (also des glycerinphosphorsauren Neurins), das Neurin im
aufzusuchen. Zur Trennung desselben von unzersetzten Lecithinen er
sich schließlich das verschiedene Verhalten ihrer Platindoppelsalze als
geeignet. Dasjenige des Neurins ist in Wasser sehr leicht und in Ä
gar nicht löslich, während sich die Platinsalze der Lecithine umgekehrt
halten. Versetzt man eine wässerige Lösung von Neurin und Lecithin
Platinchlorid, so kann daher das Platinsalz des letzteren vollständig d
Äther ausgeschüttelt werden, wie Zuco und Martini[3] fanden, während
Neurinsalz in der wässerigen Schicht bleibt. Dieses ist sogar der Fall,
statt des Wassers verdünnter Alkohol zugegen ist.

Manche Platindoppelsalze lassen sich nicht umkrystallisieren. L
man z. B. 1-Phenyl-3-methylpyrodiazolon mit Platinchlorid zusammen

---

Aufgabe, am besten folgender Art. Man trägt allmählich 100 g Doppelsalz in
kochende Lösung von 50 g ameisensaurem Natrium und 50 ccm NaOH (30° B.)
1 Liter Wasser ein. Die Reduktion beginnt entsprechend der Gleichung K_2Pt
$+ 2H.COONa = Pt + 2KCl + 2NaCl + 2HCl + 2CO_2$ augenblicklich, und nach
stündigem Kochen wäscht man das Platin mit heißem salzsäurehaltigem Wasser

[1] *Ann.* 300. 46. — [2] *B.* 16. 467. — [3] *B.* 27. *R.* 420.

rmer rauchender Salzsäure, so erhält man ein Doppelsalz mit 4 Mol. 'asser, das sich nicht aus Wasser umkrystallisieren läſst. Als und FRIEDRICH[1] zu einem Brei von konzentrierter Salzsäure und ımelin sehr starke Platinchloridlösung fügten, löste sich beim Er- alles. Da das beim Erkalten sich ausscheidende Platindoppelsalz :h Wasser zersetzt wurde, gaben sie sogleich zur noch warmen Lösung Alkohol und wuschen dann auch mit diesem die abgeschiedenen aus.

kommt auch der Fall vor, daſs Basen, die sich an und für sich hr mit Salzsäure verbinden, dennoch auf Zusatz einer angesäuerten oridlösung ein Platindoppelsalz von der normalen Form liefern. Da- rt z. B. der Dibenzylharnstoff $CO<\begin{matrix}NH-CH_2-C_6H_5\\NH-CH_2-C_6H_5\end{matrix}$.

.ter kann auch Platinchlorid auf empfindliche Basen als Oxydations- ehe bei diesen weiterhin im Buche) wirken, und aus diesem Grunde ıdoppelsalz nicht erhältlich sein. Dieses beobachtete HOFMANN[2] beim phenylsulfid.

:indoppelsalze von abweichender Zusammensetzung sind nicht häufig et. So hat HOFMANN,[3] als er das Amidin des o-Amidophenyl- ıns mit konzentrierter Salzsäure behandelte und das so gebildete rat, ohne es aufzulösen, mit Platinchlorid übergoſs, ein nadelförmiges alten, das zu seiner Reinigung mit konzentrierter Salzsäure aus- n wurde. Nach dem Trocknen ergab sich aus der Analyse die Zu- etzung

$$C_8H_7N_3S.2HClPtCl_4,$$

:ch also nur 1 Mol. Amidin mit 2 Mol. Salzsäure verbunden. Das dargestellte Golddoppelsalz der Verbindung zeigte aber die erwartete ınsetzung $C_8H_7N_3S.HCl.AuCl_3$.

ın sich auch im allgemeinen die Platindoppelsalze wasser- und alkohol- heiden, ist doch auch das Gegenteil nicht übermäſsig selten.

:YER[4] teilt in der Beziehung mit, daſs das Doppelsalz des Chinolins Krystallwasser $(C_9H_7N.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ enthält, und erwähnt zu- laſs das Platinsalz des synthetischen Pikolins ohne nachweisbaren ald mit, bald ohne solches krystallisiert.

Platindoppelsalz des Isochinolins krystallisiert nach ZINCKE[5] mit Krystallwasser $(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Das Platindoppelsalz yäthylacetylamidochinolins krystallisiert mit $2^1/_2$ Mol. Wasser.

ıt man das Chloroplatinat des 1-Phenyl-3-methylpyrazols aus Salz- ə überschüssiges Platinchlorid enthält, anschieſsen, so schlieſst es nach ICI[6] 3 Mol. Wasser ein.

Platindoppelsalz des Oxyacanthins[7] $(C_{19}H_{21}NO_3.HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$ 5 Mol. Wasser ein, das des Lutidinkarbonsäurechlorhydrats[8] 6 Mol., des Benzoyloxyacanthins[9] 8 Mol.

Ch. 11. 7. — [2] *B.* 27. 2811. — [3] *B.* 20. 2253. — [4] *B.* 12. 1322. 25. 1397. — [6] *B.* 24. *R.* 955. — [7] *Ar.* 1895. 140. — [8] *Ann.* 225. 139. 1895. 150.

Das Doppelsalz des Amidoacetaldehyds[1] $(NH_2.CH_2.CHO.HCl)_2Pt$ $2C_2H_6O$ krystallisiert mit 2 Mol. Alkohol, das der 4,6-Dimethylnikotin $(C_8H_9NO_2.HCl)_2PtCl_4 + 4C_2H_6O$ sogar mit 4 Mol. von ihm.

Öfters handelt es sich um die Wiedergewinnung der Base aus Doppelsalz bezw. um ihre Reingewinnung auf diesem Wege. Sind Doppelsalz und die freie Base im Wasser nicht gar zu schwer lösli wird man die Lösung mit Silberoxyd schütteln, und auf diesem beque Wege die Base in Freiheit setzen. Denn durch dieses Schütteln wird Chlor als Chlorsilber gebunden, das Platin gefällt, und die Base hat sogleich im freien Zustande im Filtrat.

Unzersetzt flüchtige Basen gewinnt man aus den Platindoppelsalzen durch Destillation mit Natriumkarbonat.

Meist wird aber die Doppelverbindung in Wasser aufgeschwemm durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Dazu ist zu bemerken, daſs Schwefelwasserstoff in solchen Lö anfangs nur Bräunung hervorzurufen pflegt. Erst allmählich bildet sic Niederschlag von Schwefelplatin, wenn man in der Kälte arbeitet. Erhitzen schlägt sich aber sogleich Schwefelplatin (?) nieder. Aus alkal Lösungen fällt Schwefelwasserstoff wohl anfangs Schwefelplatin, es lös aber allmählich im überschüssigen Alkali wieder auf, was zu beachten

Das ausgeschiedene Schwefelplatin pflegt sehr schlecht zu filtrieren empfindliche Basen (Cholin z. B.) vertragen diese Behandlung überhaupt Nach SCHMIEDEBERG und HARNACK[3] erhält man daher das salzsaure (aus dem reinen Platinsalz zweckmäſsig unter Vermeidung von Schwefelw stoff durch Eindampfen der Lösung des Doppelsalzes mit der äquiva Menge Chlorkalium und Extrahieren der eingetrockneten Masse, die als mehr aus Kaliumplatinchlorid und salzsaurem Cholin besteht, mit Al und GRAM[4] empfiehlt, diese Platinverbindung noch vorsichtiger, und ohne Anwendung höherer Temperatur, mit Chlorkalium zu zerlegen, man etwa die Flüssigkeit im Exsiccator verdunsten läſst, und ihren haltenen Rückstand hernach mit Alkohol extrahiert.

Den Platingehalt der Salze erfährt man aus dem Glührückstand allen Fällen, wo die Zusammensetzung einer Base lediglich aus dem I salz erschlossen werden kann, ist aber eine Bestimmung des Chlors in selben unerläſslich. Nach WALLACH[5] verfährt man dazu so: Das zu lysierende Platinsalz wird in einer Platinschale abgewogen, mit einer bereiteten konzentrierten Auflösung von $^1/_2$—1 g Natrium in abso Alkohol übergossen, und der überschüssige Alkohol durch Erwärmen au Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut abgeraucht. Die Schale dann auf ein Dreieck gesetzt, und der Alkohol in derselben durch vorsic Nähern der Flamme angezündet. Er sowohl wie das Alkoholat br nun ganz ruhig und ohne das mindeste Schäumen oder Verspritzen ab, das Alkoholat frisch aus absolutem Alkohol bereitet war. Das Plat wird unter Abscheidung von metallischem Platin völlig zerlegt, währen

[1] *B.* 26. 94. — [2] *Ann.* 237. 185. — [3] *A. Pth.* 6. 14. — [4] *A. Pth.* 20.
[5] *B.* 14. 753.

dor an das Alkali bindet. Wenn die Flamme erloschen ist, wird die noch kurze Zeit über freiem Feuer erhitzt, und nach dem Erkalten deninhalt, bestehend aus Na_2CO_3, Pt, NaCl, C, in ein Becherglas gespült, etersäure angesäuert und nach dem Filtrieren das Chlor gefällt. Das Filter befindliche Metall und der Kohlenstoff werden in die Platin-zurückgebracht, und das Platin wird als Glührückstand bestimmt. Die für Chlor fallen sehr genau aus, die des Platins lassen manchmal zu an übrig, reichen aber vollkommen aus, um das Verhältnis von ihm lor in den Salzen genau erkennen zu lassen.

ach Mylius und Förster[1] ist es nicht ausgeschlossen, dafs der Ver- Metall, welchen man so häufig bei Platinbestimmungen der organischen salze wahrnimmt, bisweilen darauf zurückzuführen ist, dafs sich flüch- Kohlenoxydplatinchlorid bildet; bei dem Erhitzen dieser Salze fehlt es nicht an Gelegenheit, mit Kohlenoxyd und Chlor in Reaktion zu treten.

Quecksilbersalze.

Quecksilbersalze finden ihre wichtigste Verwertung zur Reindarstellung Basen der Pyridinreihe in Form von Doppelsalzen, während neutrale silbersalze selten dargestellt werden.

Man erhält z. B. essigsaures Quecksilberoxydul durch Verdunsten einer g des Oxyduls in Essigsäure, oder infolge seiner Schwerlöslichkeit durch e der Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes zu essigsaurem Salz. Zum alz kommt man durch Lösen von Quecksilberoxyd in Essigsäure.

Den Wert von Quecksilberdoppelsalzen zur Trennung der Basen der nreihe erkannte Ladenburg. Zu reinem Pyridin[2] kommt man mit Hilfe in folgender Art: Man löst 20 g zwischen 114 und 118° sieden-yridin des Handels in 100 g 10 prozentiger Salzsäure und versetzt mit Lösung von 135 g Quecksilberchlorid in 1 Liter heifsen Wassers. Beim ten krystallisiert dann ein Doppelsalz von salzsaurem Pyridin und silberchlorid $C_5H_5N.HCl + 2HgCl_2$ aus, dessen Schmelzpunkt 176° mkrystallisieren aus kochendem Wasser auf 178° erhöht werden kann. Destillation mit Natronlauge wird aus ihm die Base wieder in Freiheit die nach dem Trocknen mit festem Kali nun bis zum letzten Tropfen t bei 114° siedet.

euser und Stöhr[3] beschreiben ein Doppelsalz des $\alpha\alpha$-Dimethyl-yls von der Formel $C_{12}H_{12}N_2.2HCl + 6HgCl_2$, also auch für Rein-ung der Dipyridyle eignen sich diese Doppelsalze.

as Metall bestimmt man in Quecksilbersalzen als Schwefelquecksilber.

Silbersalze.

ilbersalze stellt man nach den allgemeinen Methoden, also mittels Silber- u. s. w. dar. In manchen Fällen verwendet man das Silbernitrat dazu in alkoholischer Lösung: es löst sich in 4 Teilen kochenden Alkohols.[4]

---

[1] *B.* 24. 2429. — [2] *Ann.* 274. 4. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 42. 437.
[4] Gmelin, Handbuch 3. 624.

Auch Silbersulfat ist für viele Umsetzungen sehr geeignet, löst sich
in 87 Teilen Wasser.

Man kann auch wie beim Kupfer in ammoniakalischer Lösung
So lösten E. Fischer und Ach[1] zur Darstellung des Silbersalzes des
theophyllins 1 g desselben in 40 ccm Ammoniak, fügten eine Lö
2 g Silbernitrat und dann noch so viel starkes Ammoniak zu, bis d
voluminöse Niederschlag wieder gelöst war. Verjagt man jetzt das Am
durch Erhitzen, so scheidet sich das Silbersalz in Nadeln ab.

Übrigens lösen auch manche Imide direkt Silberoxyd. Kocht ma
Succinimid[2] mit Wasser und ihm, so scheidet die Lösung beim E
krystallisiertes Succinimidsilber $C_2H_4O_2NAg + H_2O$ aus.

Silbersalze fallen fast stets neutral und wasserfrei aus und sind
zur Bestimmung der Wertigkeit von Säuren u. s. w. sehr verwendbar.

Während nach Mendelejeff[3] für das Silber charakteristisch ist
es mit anorganischen Säuren weder basische noch saure Salze bildet
saure Salze mit organischen Säuren bekannt.

So ist von Thate[4] das neutrale $C_{16}H_{12}N_2O_6Ag_2$ und das
$C_{16}H_{13}N_2O_7Ag$ azoxyorthophenoxylessigsaure Silber beschrieben worden
Schmidt[5] konnte neutrales jervasaures Silber $C_7H_2Ag_2O_6$ darstellen,
auch das saure Salz $C_7H_3AgO_6 + H_2O$ erhalten. Merkwürdig und
zusammengesetzt ist nach Jeanrenaud[6] ein Silbersalz der Tetrahydro
terephtalsäure, nämlich $C_6H_2(OAg)_2(COOAg)_2H_4 + 2\,H_2O$, und Clau
Kohlstock[7] erhielten neben dem Amarinsilber $C_{21}H_{17}N_2Ag$ auch da
amarinsilbernitrat $(C_{21}H_{18}N_2)_2 . AgNO_3 + H_2O$ in großen krystall
haltigen Krystallen, als sie eine alkoholisch wässerige Lösung von A
und Silbernitrat einige Wochen stehen ließen. Eine ähnliche Doppelverbi
liefert das dimethylpyronsaure Silber, und die gleiche seltene Eigentü
keit kommt dem diphenylpyronkarbonsauren Silber zu, dessen Doppelsal
Formel $(C_{18}H_{11}AgO_4)_2 + AgNO_3$[8] entspricht.

Schmiedeberg und Meyer[9] fanden, daß das Silbersalz der Ca
glykuronsäure mit 3 Mol. Krystallwasser sich ausscheidet und nach der F
$C_{16}H_{23}AgO_8 + 3\,H_2O$ zusammengesetzt ist, und Eckhardt[10] konstatie
Silbersalz der Metachinaldinakrylsäure $C_{13}H_{10}NO_2Ag + 4\,H_2O$ sogar 4
desselben.

Es kann vorkommen, daß sich, wenn man eine Säure in Form
Silbersalzes gereinigt hat, beim Gewinnen der Säure aus ihm
Schwefelwasserstoff das Schwefelsilber so fein abscheidet, daß das Filtra
trübe bleibt. In solchem Falle verfährt man nach Fischer und Tie
so, daß man das trübe Filtrat mit Zinkstaub schüttelt, welcher das Sc
silber momentan reduzieren wird, und dann von neuem Schwefelwas

[1] *B.* 28. 3140. — [2] *Ann. Suppl.* 7. 119.
[3] *Grundlagen der Chemie.* Petersburg 1891. S. 1092.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 29. 157. — [5] *Ar.* 1886. 521. — [6] *B.* 22. 1281.
[7] *B.* 18. 1849. — [8] *B.* 23. 3733. — [9] *Z.* 3. 433. — [10] *B.* 22. 276.
[11] *B.* 27. 143.

Siehe auch die Abscheidung des Kupfers und Bleis als Schwefel-

n Silbergehalt der Salze bestimmt man durch Glühen, wobei aber das öfters ein wenig Kohle zurückhält. Silber, welches beim Glühen haltiger Salze zurückbleibt, ist nach SALKOWSKI[1] stets schwefelhaltig, s man es nur auf dem Bunsenbrenner erhitzt. Glüht man es aber linuten über dem Gebläse, so werden die Resultate völlig genau.

Strontiumsalze.

WALD[2] sättigte eine Lösung von Shikiminsäure mit Strontiumkarbonat, das Filtrat stark ein, und fällte durch Alkoholzusatz das Salz $)_2Sr + 2H_2O$ aus.
s Strontium bestimmt man durch Abrauchen mit Schwefelsäure als msulfat $SrSO_4$.

Thalliumsalze.

s Thalliumsalz der β-Chlorkrotonsäure[3] $(C_4H_4ClO_2)_2Th + H_2O$ erhält rch Absättigen der Säure mit dem Karbonat. Das saure Thallium-Nitrosopyromekonsäure krystallisiert in Nadeln.
n bestimmt das Thallium als Thalliumoxydul Tl_2O, in welches das l_2O_3 bei stärkerem Erhitzen übergeht.

Uransalze.

s milchsaure Uran $C_3H_5O_3.UO$ bildet gelbe leichtlösliche Krusten. Äthylpyridinchlorhydrat liefert mit Uranylchlorid ein Doppelsalz[4] in Krystallen von der Formel $(C_7H_9N.HCl)_2U_2O_2Cl_2$.
s Uran bestimmt man als Uranoxydul UO_2, welches beim Glühen deren Uranoxyde im Wasserstoffstrom entsteht.

Wismutsalze.

s Wismutsalz der Brenzweinsäure ist basisch, auch wenn man es uflösen frisch gefällten Oxyds in der erwärmten Säurelösung darstellt. RAUT[5] hat ausführliche Untersuchungen über Jodwismutdoppelsalze an- die man durch Zugabe einer Lösung von Jodwismutkalium zu den 5prozentigen Lösungen der Basen in Form ihrer jodwasserstoffsauren ewinnen kann. So sind Jodwismut-Methylamin, Jodwismut-Diäthyl-sigsäureester, Jodwismut-Dimethylanilin u. s. w. dargestellt worden, aber tändigkeit dieser Verbindungen ist recht gering.
r Darstellung des Wismutoxyjodidpyrogallats verfährt man so:[6] In sung von 8,3 kg Jodkalium und 6,3 kg Pyrogallol in 150 Liter läfst man unter kräftigem Rühren eine Lösung von 24 kg Wismut-

26. 2497. — [2] *Ar.* 1891. 106. — [3] *Z. Ch.* 1869. 272.
B. 1881. 431. — [5] *Ann.* 210. 324. — [6] *D. R.-P.* 94287.

nitrat, 12 kg Natriumacetat und 48 kg 60 prozentiger Essigsäure in 100 Wasser einfliefsen. Durch leichtes Erwärmen unterstützt man die B des Salzes, bringt den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn aus.

Während Doppelsalze des Wismutjodids mit organischen Basen grofser Zahl bekannt sind und die Lösung von Wismutjodid in Jod ja geradezu als Reagens für eine Reihe der letzteren dient, haben erst Ha und VANINO[1] analoge Versuche mit Wismutchlorid angestellt. So erh sie Wismuttoluidinchlorid, $BiCl_3 . 3C_7H_7 . NH_2 . HCl$, sowohl mit p-Tol als mit o-Toluidin, durch Auflösen der Komponenten Wismuthoxyd p-Toluidin in berechneten Mengen in alkoholischer Salzsäurelösung, Abdam und mehrmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol. Beide krystallisieren gut.

Zur Bestimmung des Wismuts wird man Wismutsalze mehrmals Salpetersäure abrauchen, und schliefslich Glühen, worauf Wismutoxyd hinterbleibt.

Zinksalze.

Zinksalze sowie Zinkdoppelsalze scheinen zur Reindarstellung von Säuren besonders geeignet zu sein.

So kamen HELL und REMPEL[2] in folgender Art zur reinen Oxy säure: Die wässerige Lösung der sirupös erhaltenen Säure wurde mit Ammo neutralisiert und alsdann durch eine gesättigte Lösung von Zinksulfat g Das auf dem Saugfilter gesammelte Zinksalz wurde in einer Porzellan mit der erforderlichen Menge mäfsig konzentrierter Schwefelsäure zersetzt, die in der Zinksulfatlösung schwer lösliche und darin sich fein krystall ausscheidende Oxykorksäure abgesaugt, getrocknet und aus Äther umkry siert. Die gleiche Methode diente BUJARD und HELL[3] zur Reinigung Oxyazelainsäure.

Die Zinksalze isomerer Säuren zeigen oft charakteristische Untersch Das der Gährungsmilchsäure krystallisiert z. B. mit $3H_2O$, das der Fl milchsäure mit $2H_2O$, das der Äthylenmilchsäure mit $4H_2O$, und ebenso ihre Löslichkeit in Wasser und in Alkohol eine ganz verschiedene.

MELIKOW[4] trennte geradezu die β- und γ-Chloroxybuttersäure d die verschiedene Löslichkeit ihrer Zinksalze in Wasser.

Auch seine Doppelsalze mögen manchmal in der Art, wie es He bei der Äthylenmilchsäure gelungen, zur Reinigung von Säuren dienen k Die Salze dieser Säure krystallisieren wegen ihrer leichten Löslichk Wasser nämlich kaum oder sehr schwer; als HEINTZ[5] aber den Vorrat unreiner freier Säure in zwei Teile teilte, die eine Hälfte mit Kalk, die an mit Zinkoxyd sättigte und die Lösungen zusammengab, fiel sogleich ein des Doppelsalzes aus, während er den Rest durch Verdunsten der Mu lauge erhielt. Das eventuell umkrystallisierte Salz befreite er durch Schw wasserstoff vom Zink, durch eine genau gewogene Menge Oxalsäure vom I

[1] *B.* 33. 2271. — [2] *B.* 18. 871. — [3] *B.* 22. 70. — [4] *J. B.* 1885. 1350.
[5] *Ann.* 157. 294.

zu reiner Äthylenmilchsäure, die auf anderem Wege aus dem terial abzuscheiden nicht mehr möglich gewesen war.
ekten Überführung von Basen in schwefelsaure Salze, die man er Chlorzinkdoppelsalze erhalten hat, mag ein im grofsen an'erfahren[1] manchmal auch im Laboratorium dienlich sein. Dort ine Lösung des salzsauren Zinkdoppelsalzes des Diamidokarbazols ısulfat versetzt und dieser Zusatz veranlaſst die Ausscheidung des chen schwefelsauren Diamidokarbazols in Krystallen.
estimmt das Zink als Zinkoxyd.

Zinnsalze.

ze werden kaum direkt dargestellt. Zu Zinnchlorürdoppelsalzen oft unfreiwillig, indem sie aus Reduktionsgemischen mit Zinn re auskrystallisieren.
ıd aber Zinnchlorürsalze sich nicht besonders brauchbar erweisen, erhältnisse bei den Zinntetrachloriddoppelsalzen anders. Vielleicht e eine weit öftere Heranziehung als ihnen gegenwärtig zu teil wird. ın das Zinntetrachlorid nach HOFMANN[2] bei der Untersuchung ısen nicht selten mit Vorteil Verwendung finden. Er trennte so γ-Konicein, indem er die Mischung der Chlorhydrate beider Basen stallisation eindampfte und mit einer konzentrierten Lösung von versetzte, wobei ein Überschufs des letzteren sorgfältig zu ver- Nach einigen Augenblicken erstarrt die Flüssigkeit zu einem von salzsaurem γ-Koniceinzinnchlorid, während das entsprechende welches nicht krystallisiert, sondern zu einer gummiartigen Masse in der Mutterlauge bleibt. Durch Umkrystallisieren u. s. w. kommt lich zum reinen γ-Konicein.
AHL[3] giebt an, dafs das Zinntetrachlorid mit salzsaurem p-Toluidin rofse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnetes Doppelsalz von der $_4\!<^{CH_3}_{NH_2}\cdot HCl)_2SnCl_4$ liefert.
Tripelsalz, nämlich dem Diazozinnzinkchlorid werden wir bei der von Diazoverbindungen in versandfähiger Form begegnen.

e Analyse hat HOFMANN das salzsaure γ-Koniceinzinnchlorid HCl).$SnCl_4$ in Wasser gelöst, das Zinn mit Schwefelwasserstoff das Schwefelzinn nach dem Glühen an der Luft als Zinnoxyd gewird man wohl auch sonst bei der Analyse der Zinnsalze verfahren.

P. 46438. — [2] *B.* 18. 115. — [3] *J. B.* 1882. 585.

Darstellung von Alkaloiden.

Das grofse Interesse, welches die Gewinnung der Alkaloide, jener nur in fast verschwindender Menge in Pflanzen oder Pflanzenteilen vorkom den, nach Art eines Alkali sich verhaltenden Substanzen, mit ihrem staunenswerthen Einflufs auf den tierischen und somit auch mensch Körper bietet, veranlafst uns hier ihre Darstellung gesondert zu behan zumal es noch sehr viele nicht untersuchte Pflanzen giebt. Sie nach Art Basen mittels Phosphorwolframsäure u. s. w. auszufällen, haben wir aller des Zusammenhanges halber bereits auf Seite 449 kennen gelernt.

Nachdem wir hier den zu ihrer Gewinnung nach den allmählich her gebildeten Methoden im allgemeinen gangbaren Weg angegeben ha werden wir an ihn einige Sonderdarstellungen reihen, die als Fingerzeig schwierigere Fälle dienen können.

Wir werden sehen, wie fast alle Methoden zur Gewinnung von Al loiden von den zur Reindarstellung synthetisch gewonnener Basen, die wir vorangehenden mit der genannten Ausnahme kennen gelernt haben, viel abweichen, und deshalb am besten getrennt von ihnen behandelt w Grund dieser Abweichungen ist, dafs in den Pflanzen neben den Alkal Substanzen wie Zucker, Gerbstoffe u. s. w. vorkommen, auf die man synthetischen Basen nicht stöfst.

a) Allgemeine Methoden.

Die Darstellung der Alkaloide gestaltet sich am bequemsten bei d die mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Man schwemmt in diesem Falle Rohmaterial in Wasser auf, setzt ihm Natronlauge, Ätzkalk oder, wenn es um leichtzersetzliche Alkaloide handelt, Magnesia zu, und destilliert d einfach im Wasserdampfstrome, worüber das Nähere Seite 36 angegeben

Für die weit geringere chemische Energie der Magnesia sei angef dafs Harnstoff beim Kochen von Harnstofflösungen mit Kalk oder Natr lauge teilweise zersetzt wird, so dafs kohlensaures Ammoniak entweicht.

$$CO<^{NH_2}_{NH_2} + H_2O = CO_2 + 2NH_3.$$

Nimmt man aber Magnesia an Stelle der genannten Alkalien, so tritt die Zerfall nicht ein, und er bleibt beliebig lange unverändert.

Dafs das Alkaloid enthaltende Destillat fängt man etwa in Salzsäure und verdampft es hernach auf dem Wasserbade zur Trockne, worauf den Rückstand mit Alkohol auszieht, in welchem die salzsauren Salze Alkaloide löslich zu sein pflegen. Die Lösung des Salzes zersetzt man Zugabe von Wasser mit Kalihydrat, schüttelt meist mit Äther aus, trockn diesen und rektifiziert den Rückstand im Wasserstoffstrome, oder unter v mindertem Druck u. s. w. Sehr häufig wird aber der Amylalkohol bei Al kaloidextraktionen (siehe Seite 13) dem Äther vorzuziehen sein.

Nicht flüchtige Alkaloide entzieht man dem feingepulverten Ausgangs material durch Auskochen mit saurem Wasser. Manche Alkaloide fallen

lkalizusatz aus; mit ihnen zugleich aber viele Verunreinigungen.
zu ihrer Entfernung den Niederschlag, extrahiert ihn jetzt etwa
entfärbt die Lösung, worauf nach starkem Eindampfen das
rystallisiert.
nn man das Rohmaterial direkt mit einem Alkali versetzen, und
hütteln, oder das Gemisch mit Alkohol zu extrahieren suchen.
chen Extrakt wird man eindampfen, und diesen Rückstand mit
er behandeln, wobei Harze u. s. w. zurückbleiben. Darauf ver-
vie wenn man das Material direkt mit saurem Wasser behan-

h das Alkaloid aus den Pflanzenteilen mit heifsem oder kaltem
hieren, so wird man hernach den wässerigen Extrakt mit Blei-
basischem Bleiacetat (siehe Seite 91) fällen. Die mit den Al-
undenen Säuren und vieles anderes fallen auf diesen Zusatz als
gen aus, während sich die Alkaloide im Filtrat an Essigsäure ge-
len müssen. Das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff entbleit,
ur Krystallisation eindampft, und die erhaltenen Krystalle reinigt,
en durch Alkalizusatz das Alkaloid frei macht, und dieses zu
t.

Alkaloide lösen sich in überschüssigem Alkali, so Chinin in
sser, Morphium in den Lösungen der fixen Alkalien, was nicht
ist, wenn man sie durch Alkali ausfällen will. Dieses kann
zur Darstellung verwendbar sein, wie wir beim Paucin finden
ter wird man also in den Fällen, wo die mitgeteilten Methoden
ele führen, die Alkaloide mit Siliciumwolframsäure, Phosphor-
e oder Phosphorwolframsäure zu fällen suchen müssen, wenn
Stelle dieser von uns besprochenen und zumeist angewendeten
l andere Alkaloidreagentien[1] heranziehen will, von denen wir
ehr brauchbare im folgenden kennen lernen. Die von uns hier
rs behandelten Reagentien dienen mehr als Erkennungsmittel
als zu ihrer Darstellung. Sind mehrere Alkaloide in einem
enthalten, im Opium sind bis jetzt 17 verschiedene nachgewiesen,
t das selbstverständlich hernach die Reindarstellung sehr. Wir
unmehr noch Mitteilungen, wie in speziellen Fällen verfahren
lgen.

b) Specielle Darstellungsweisen.

wir mit der nicht gerade komplizierten Darstellung des Mor-
Merck.[2] Man dampft nach ihm einen kalt bereiteten wässerigen
bis zur Sirupsdicke ein, und versetzt ihn mit gepulvertem
nat. Was sich nach 24 stündigem Stehen ausgeschieden hat,
m Filter mit kaltem Wasser gewaschen, so lange dieses noch
ft. Alsdann wäscht man den Niederschlag mit kaltem 82 pro-
hol nach. Darauf trocknet man ihn, und extrahiert ihn mit

ndet eine recht vollständige Zusammenstellung derselben im „Neuen
h der Chemie", Band V. Braunschweig 1890. Seite 1159—1162.
. 46.

sehr verdünnter Essigsäure unter Vermeidung eines Überschusses de
am besten so, dafs man mit der Essigsäure portionsweise extrahiert, we
so am sichersten das Mitlösen von Nebenalkaloiden vermeidet. D
schlägt man das Morphium aus der mit Tierkohle entfärbten Lösung
Ammoniak nieder.

Morischima[1] verfuhr zur Gewinnung der Alkaloide aus der Zwiebe
Lycoris radiata Herb. folgender Art: Die Zwiebel wurde von ihren sch
Schalen befreit, zerschnitten an der Luft getrocknet, weiter zerkleinert
mit einer genügenden Menge von 80 prozentigem Alkohol übergossen
wochenlang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Diese Extraktion
einige Male mit neuen Mengen Alkohol wiederholt. Die Alkohol
wurden sodann vereinigt, filtriert und der Alkohol abdestilliert. Es
blieb ein bräunliches, bitter schmeckendes, sauer reagierendes, von d
grüner Fettschicht überzogenes sirupartiges Harz. Um aus diesem Ext
die darin in grofser Quantität enthaltenen Kohlehydrate zu entfernen, w
er mit einer reichlichen Menge von Kalkmilch versetzt, gut durchgerührt
nach einigem Stehen in kleineren Portionen in Glaskolben mit Alkohol
durchgeschüttelt. Die Kalkverbindung der Kohlehydrate scheidet sich
dunkelbraune, klebrige an der Wand des Kolbens haftende Masse aus.
genügendem Auswaschen mit Alkohol wurde hierauf die Flüssigkeit in
Schale filtriert, mit Essigsäure schwach angesäuert und auf dem Wa
unter Wasserzusatz bis zur Verjagung des Alkohols eingedampft. Der
reinigte und auf eine kleine Menge reduzierte Extrakt diente nun nach
Abfiltrieren der ausgeschiedenen Fette zur eigentlichen Gewinnung der
kaloide.

Ihre Isolierung geschah in folgender Weise. Das zuletzt erhaltene
Extrakt wurde wieder mit Kalkmilch alkalisch gemacht und mit Ess
ausgeschüttelt, welcher die Alkaloide leichter löst als der gewöhnliche
Nach 4—5 maligem Ausschütteln war fast ihre ganze Menge vom Ess
aufgenommen, wovon man sich überzeugen konnte, wenn man die w
Lösung nach dem Entkalken und Ansäuern mit Kaliumquecksilberjodid
versetzte, das keine Fällung mehr gab. Hierauf wurde der das Alkaloid
haltende Essigester mit schwefelsäurehaltigem Wasser geschüttelt, und
nach der Verjagung des Essigesters mit Natriumkarbonat versetzt, wo
das „Lykorin" gefällt wurde.

Das rohe Alkaloid scheidet sich beim Umrühren der Flüssigkeit
einem Glasstabe als mehr oder weniger gefärbter Niederschlag aus. Es w
durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, welche zur Darstellung
Sekasinins diente. Die Reinigung des Lykorins geschah wie folgt. Der
mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde in saurem Wasser gelöst,
Lösung mit Tierkohle entfärbt, und das Alkaloid aus ihr wieder mit Alkali
fällt. Dieses Verfahren mufs so oft wiederholt werden, bis die Lösung
farblos ist. Zuletzt wird es dann durch mehrmaliges Umkrystallisieren
wasserhaltigem Alkohol völlig gereinigt.

Das Filtrat, welches nach der Ausfällung des rohen Lykorins mit
triumkarbonat zurückbleibt, wurde direkt mit Äther ausgeschüttelt und

[1] *A. Pth.* 40. 221.

nach dem Waschen mit Wasser abdestilliert. In der Retorte bleibt :ht gelblich gefärbte, bitter schmeckende ölige Masse zurück, welche sm Alkohol leicht löslich ist, und aus ihm krystallisiert. Durch mehr- Umkrystallisieren aus Alkohol wurde so das zweite Alkaloid der das Sekasinin rein erhalten. Die Mutterlauge von ihm wurde zur ; gedampft, und in ein Platindoppelsalz übergeführt, welches sich als ; Sekasinins erwies, so daſs weitere Alkaloide in der Zwiebel nicht vor- n.

ır Gewinnung des Paucins verfährt MERCK[1] folgender Art. Die zu itenden Pauconnüsse werden mit Weingeist extrahiert. Der nach dem illieren des Alkohols bleibende Rückstand wird sodann zur Entfernung u. s. w. mit Petroläther behandelt und der jetzige Rückstand in Wasser worauf die erhaltene Lösung durch Filtration von den harzartigen ngungen befreit wird.

ls praktisch erfolglos erwies es sich, das Paucin aus seiner Lösung, t Alkaloidreagentien, wie Jodkaliumquecksilberjodid, Phosphorwolfram- Phosphormolybdänsäure starke Alkaloidreaktion zeigt, in der Weise ge- ı zu wollen, daſs man die infolge des Vorhandenseins gröſserer Mengen flanzensäuren saure Lösung stark alkalisch macht, und mit Äther, form, Petroläther u. s. w. ausschüttelt. Dies hat seinen Grund darin, as Paucin in allen derartigen zum Ausschütteln brauchbaren Flüssig- unlöslich, in Alkalien dagegen sehr leicht löslich ist.

emgemäſs ist das Paucin aus seinen Lösungen nur so leicht zu ge-, daſs man die aus dem oben angegebenen Grunde saure Lösung (am mit Ammoniak) genau neutralisiert, und dann nur noch so viel Alkali ., als der vorhandenen Base entspricht. Sie scheidet sich alsdann in linischem Zustande ab, so daſs sie jetzt durch Abfiltrieren gewonnen ı kann. Als salzsaures Salz wird sie nachher durch Umkrystallisieren gt, ihre Formel ist $C_{27}H_{39}N_5O_5$. Um die zur Abscheidung des Paucins e Menge Alkali zuzusetzen, muſs man daher ein bestimmtes Teil- n der wässerigen Lösung mit einem bestimmten, sicher unzuläng- Volumen einer titrierten Alkalilauge versetzen und das ausgeschiedene ı bestimmen. Hierauf macht man weitere Proben in gleicher Weise, man den Zusatz des Alkalis jedesmal erhöht. Auf diese Art wird ein gefunden, bei dem die Ausscheidung an Paucin ein Maximum erreicht.

is zum Jahre 1897 hat man Emetin, das Alkaloid der Ipecacuanha-, vergeblich in chemisch reiner Form herzustellen gesucht. Man erhielt sten Falle ein saures Chlorhydrat des Alkaloids, welches namentlich Cephalein verunreinigt war. Nie aber gewann man ein neutrales Prä- WHIFFEN[2] hat dann gezeigt, daſs bromwasserstoffsaures Emetin gut stallisiert, während bromwasserstoffsaures Cephalein nur mit groſser rigkeit zum Krystallisieren zu bringen ist, und die anderen bromwasser- uren Alkaloide, die neben diesen beiden im Pflanzenextrakte vorkommen, upt nicht krystallisierbar sind. Darauf gründet er folgendes Dar- ıgsverfahren des Emetins.

[1] D. R.-P. 90068. — [2] D. R.-P. 99090.

Die feingepulverte Wurzel wird mit etwa 10 Prozent Kalk vermi
das Gemisch mit Wasser angefeuchtet, und sodann mittels warmen A
alkohols, Äthers oder eines geeigneten Kohlenwasserstoffes ausgezogen.
filtrierte Lösung wird mit schwacher wässeriger Bromwasserstoffsäure ve
gut geschüttelt, die wässerige Lösung im Scheidetrichter vom Amylal
getrennt und so weit eingedampft, daſs beim folgenden Erkalten eine
liche krystallinische Ausscheidung stattfindet.

Diese Krystalle sind bereits fast reines bromwasserstoffsaures E
welches durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Tierkohlezusatz völlig
reinigt wird.

Wir kommen nunmehr zur Methode von Henriques,[1] der Alkal
speciell Cocain als Rhodanzinkdoppelsalze abzuscheiden empfiehlt. Er f
die Gewinnung von Alkaloiden mittels dieser unlöslichen Doppelsalze fo
der Art aus. Er laugt z. B. Cocablätter mit Wasser aus und versetzt
möglichst konzentrierten Extrakt mit Rhodanzinklösung, bis keine we
Fällung mehr eintritt. Nach dem Absitzen und Abhebern der überste
Lauge filtriert man den dicken Bodensatz, wäscht ihn mit der Fällung
aus und zersetzt ihn in der Kälte direkt mit einer Lösung von Natri
karbonat. Das sich ausscheidende Gemisch der Alkaloide und des Z
karbonats wird filtriert, abgepreſst und bei mäſsiger Temperatur getrock
endlich werden die freien Alkaloide mit Benzol, Äther oder ähnlichen Lös
mitteln extrahiert.

Auch kann man nach ihm das Verfahren derart ausgestalten, daſs
die von überschüssigen Mineralsäuren freie Lösung eines Cocainsalzes
Rhodanzink oder einem Gemenge eines löslichen Rhodan- und Zinksal
beispielsweise mit Zinksulfat und Rhodankalium, beide in Wasser gelöst,
setzt. Es fällt dann ein voluminöses weiſses Salz zu Boden, das sich l
absetzt und nach der Formel $Zn(CNS)_2 + 2.C_{17}H_{21}NO_4.HCNS$ zusam
gesetzt ist. Es ist in Wasser sehr wenig, leichter in Mineralsäuren l
lich, dagegen in einer etwa 2—4 prozentigen Rhodanzinklösung so unlös
daſs selbst Cocainlösungen in einer Verdünnung von 1 zu 12000 von d
Gemisch noch gefällt werden.

Das in der Therapie der Herzerkrankungen eine so groſse Rolle s
lende Infusum Digitalis, welches durch Auskochen von Digitalis herge
wird, und die Digitalisalkaloide enthält, erwies sich in seinen Wirku
verschieden vom festen Digitalinum verum, welches der wirksame Bestand
des Infusums sein sollte. Eines oder mehrere krystallisierte Alkaloide
der Digitalis zu gewinnen, mit denen man zu sicheren therapeutischen W
kungen zu kommen hoffen konnte, wollte sehr lange nicht gelingen, bis
Kiliani[2] 1895 endlich erreichte. Seine Art zu arbeiten ist allein für
speciellen Zweck der Gewinnung dieser Alkaloide brauchbar, und da
Wiedergabe infolge ihrer Kompliziertheit sehr viel Raum beanspruchen w
sei nur auf diese vorzügliche Arbeit auf dem Gebiete der Alkaloiddarstel
hingewiesen.

---

[1] *D. R.-P.* 77437. — [2] *Ar.* 1895. 311 und 1896. 481.

den im vorangehenden Näheres über folgende Körper:

säureester-
72.
en S. 465.
pfer S. 472.
mmonium

rium S. 460.
alcium

orhydrat

zwar:
S. 445.
S. 450.
S. 491.
. 471.
. 466. 492.
. 448.
S. 446.
S. 492.
. 491.
. 451. 466.
S. 490.
S. 489.
S. 449.
. 491.
edrin S. 446.
S. 491.
S. 466.
S. 451.
S. 450.
Anilin

S. 484.
S. 441.
Blei

hyd S. 448.
hydplatin-
82.
lanilinsulfat

rechlor-
442.
res Kupfer

rkarbonat

S. 447.
lyoxylsäure

, Abscheidung

nsäuregold-
467.
osaures Na-
76.
ndisulfo-
rium S. 476.

Azoniumeisendoppelsalz S. 465.
Azotoluolnaphtylaminsulfat S. 456.
Azoxyphenoxylessigsaures Silber S. 484.
Benzyllaktonnatrium S. 476.
Bernsteinsaures Lithium S. 473.
Brenzkatechinantimonyl S. 459.
Brechweinstein S. 459.
Brenztraubensaure Salze S. 453.
Brenzweinsaures Wismut S. 485.
Bromessigsaures Natrium S. 476.
Brompropionsaures Natrium S. 476.
Bromstearylsaures Barium S. 454.
Buttersaures Calcium S. 453.
Brucinsalze S. 438. 451. 464.

Cadmiumidonobromid S. 464.
Cadmiumxylonobromid S. 464.
Calciumalkoholat S. 463.
Calciumphenolat S. 463.
Camphoglukonsaures Silber S. 484.
Camphokarbonsaures Natrium S. 475.
Cetylbenzolsulfosaures Natrium S. 476.
Chinolinkobaltchlorür S. 452.
Chinolinplatinchlorid S. 481.
Chinolinrhodanat S. 451.
Chitosamin S. 448.
Citronellalbariumbisulfit S. 461.
Citronensaures Kobalt S. 471.
Citronensaures Nickel S. 479.
Chlorkrotonsaures Thallium S. 485.
Chloroxybuttersaures Zink S. 486.
Chlortheophyllinsilber S. 484.
Cholinplatinchlorid S. 482.
Cholsaures Barium S. 454.
Cocaingoldchlorid S. 466.
Congorot S. 439

Dekahydrochinolineisenchlorid S. 465.
Diacetessigesterkupfer S. 472.
Dyäthylamin S. 448.
Diamidokarbazolsulfat S. 487.
Diazoamidobenzolnatrium S. 478.
Dibenzylharnstoffchlorid S. 481.
Dibromoxylbenzylidenanilin S. 456.
Dichloressigsäure S. 441.
Digitogensaures Magnesium S. 474.
Dihexyldiamylphenanthrolinpikrat S. 446.
Dihydroxyweinsaures Natrium S. 476.
Diketoneisendoppelsalze S. 465.
Dimethylnikotinsäureplatinchlorid S. 482.
Dimethylpiperazingoldchlorid S. 467.
Diphenylaminkalium S. 470.
Disulfanilsaures Blei S. 459.
Disulfosaure Salze S. 476.

Essigsaures Aluminium S. 457.
Essigsaures Blei S. 459.

Ferrocyanwasserstoffsaure Salze S. 451.

Glukosamin S. 448.
Glukuronsaures Barium S. 461.
Glutarsaures Zink S. 453.
Glycerinsaures Blei S. 460.
Guajakolbarium S. 462.
Guajakolkalium S. 470.

Hydrazin S. 447.
Hydrocinchoninplatinchlorid S. 480.
Hydroxylamin S. 447.

Hygrinsaures Kupfer S. 472.
Hypoxanthinsilbernitrat S. 452.

Inosinsaures Barium S. 461.
Isochinolinplatinchlorid S. 481.
Isopropylbenzolsulfosaures Strontium S. 453.
Isovaleriansaures Ammonium S. 458.

Jervasaures Silber S. 484.
Jodwismutmethylamin S. 485.

Koffeingoldchlorid S. 466.
Kongopapier S. 439.
Konizeinzinnchlorid S. 487.

Lackmus S. 439.
Lecithinplatinchlorid S. 480.
Leinölsaures Calcium S. 454.
Linaloylnatriumalkoholat S. 477.

Magnesiumalkoholat S. 474.
Maleinsaures Ammonium S. 458.
Malonsaures Calcium S. 463.
Mellithsaures Mangan S. 474.
Mellithsaures Palladium S. 479.
Metaphosphorsaure Salze S. 444.
Methyladipinsaures Kupfer S. 471.
Methyltriphenylmethankarbonsaures Barium S. 454.
Methylviolett S. 440.
Milchsaures Kalkzinksalz S. 486.
Milchsaures Uran S. 485.

Naphtalsaures Aluminium S. 457.
Naphtoldisulfosaures Aluminium S. 457.
Naphtylendiamin S. 447.
Neurinplatinchlorid S. 480.
Nitrochlorzimtsaures Kupfer S. 471.
Nitrophenolkalium S. 468.
Nitrophenolnatrium S. 468.
Nitrophenolsilber S. 468.
Nitrophenylhydrazin S. 448.
Norhemipinsaures Ammonium S. 458.

Ölsaures Blei 454.
Oxacanthinplatinchlorid S. 481.
Oxalate S. 445. 465.
Oxybenzoesaures Ammonium S. 458.
Oxykorksaures Zink S. 486.
Oxymethylenkampfereisen S. 465.
Oxymethylphtalsaures Zink S. 453.
Oxynaphtoesulfosaures Barium S. 461.
Oxynaphtoesulfosaures Natrium S. 475.
Oxynikotin S. 439.

Paraldehyd S. 453.
Pentachlorphenolammonium S. 458.
Pentamethylendiaminpikrat S. 446.
Phenosafraninplatinchlorid S. 480.
Phenolnatrium S. 476.
Phenolcalcium S. 463.
Phenylendiamin S. 447.
Phenyllävulinsaures Kupfer S. 471.
Phenyloxalessigesterkupfer S. 472.
Phtalestersaures Natrium S. 478.
Pikolinplatinchlorid S. 484.
Pikrate S. 445.

Propionsaures Mag[...] S. 474.
Pseudoephedrin S. 4[...]
Pyridinquecksilberch[...] S. 483.
Pyrogallussaures A[...]nyl S. 459.
Pyromekonsäure S. [...]

Rhamnohexonsaures [...]mium S. 438.
Rhamnohexonsaures [...] S. 438.
Ribonsaures Cadmi[...] S. 464.

Salicylsaures The[...] S. 443.
Salpetersaure Amin[...] S. 445.
Schwefelblei S. 460.
Schwefelplatin S. 4[...]
Schwefelsaure Amin[...] S. 445.
Schwefelsilber S. 48[...]
Shikiminsaures Str[...] S. 485.
Siliciumwolframsau[...] Koffein S. 451.
Sparteingoldchlorid [...]
Stylophoringoldchlor[...] S. 466.
Succinimidsilber S. [...]
Sulfosaure Salze S. [...]

Tetrahydrochinolin[...] S. 445.
Tetrapyridinnickelch[...] S. 452.
Toluidinzinnchlorid [...] S. 487.
Trimethylpyrazingol[d]chlorid S. 467.
Tropäolin S. 440.

Wismutoxyjodidpyr[...] S. 485.

Xylidinsaures Zink [...]

Zuckerkalk S. 463.
Zuckersaures Anilin[...]

Diazotieren.

s aromatischer Amidokörper.
a) mittels salpetriger Säure.
b) mittels Natriumnitrit in saurer Lösung.
von nitrierten Aminen, Diaminen und Benzidin.
g fester Diazosalze.
Diazotieren mittels Amylnitrit.
Oxalsaure, Sulfosaure, Nitrosulfosaure Diazosalze.
Diazotieren in Gegenwart von überschüssiger Säure.
Disulfosaure Diazosalze.
Diazodoppelsalze.
Diazotieren mit in konzentrierter Schwefelsäure gelöstem salpetrigsaurem Gas.
n aliphatischer Amidokörper.

Diazokörper würden infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit an sich ßes Interesse bieten. Doch verläuft ihre Zersetzlichkeit namentlich romatischen Reihe unter genau bekannten und leicht einzuhaltenden igen in ganz bestimmten Richtungen. Daher sind Diazokörper, wie len vorangehenden Kapiteln erfahren haben, vorzügliche Zwischen- zum Ersatz der Amidogruppe (und damit der Nitrogruppe) durch a. Aber mit ihrer Hilfe kann man z. B. die Amidogruppe auch ydroxyl ersetzen. Dazu braucht man nur ihre Lösung zu kochen. iem Wege verwandelt sich Anilin über den Diazokörper weg nach Gleichung in Phenol

$$C_6H_5-N{=}N.Cl + H_2O = C_6H_5.OH + N_2 + HCl.$$

 er Reaktion pflegen die Ausbeuten an den zu erwartenden Phenolen chen übrig zu lassen. Vielleicht ist der Grund in der sich gleich- ldenden Salzsäure zu suchen, die kondensierend wirken, und so zur ng komplizierter Nebenprodukte Veranlassung geben mag. Wäre es Verbesserung der Ausbeute nicht vielleicht angebracht, der Flüssig- dem Aufkochen eine genügende Menge Marmor zuzusetzen, um die der Salzsäure aus dem Verlauf des Prozesses auszuschalten, oder mit Wasser mit Boraxlösung zu kochen?

ht man Diazokörper mit Alkohol, so erhält man den zugehörigen asserstoff zurück, während der Alkohol in Aldehyd übergeht:

$$-N{=}N.HSO_4 + CH_3-CH_2.OH = C_6H_6 + N_2 + H_2SO_4 + CH_3-CHO.$$

se so bekannte Umsetzung ist aber in komplizierteren Fällen, wie it voraussehen läfst, nicht gerade gut anwendbar. Vielleicht geht h bei ihr besser von der salzsauren Verbindung aus, und wendet an. Deswegen sei hier gleich die Art und Weise angefügt, wie ER und JENNINGS das Rosanilin in Form seines salzsauren Salzes

$$HO-C\begin{cases}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{cases} \text{ in Triphenylkarbinol } HO-C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$$

n, also dessen drei Amidogruppen durch Wasserstoff ersetzten.

20 g fein gepulvertes Parafuchsin wurden mit 500 ccm absolutem Al
und 30 g Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 (5 Mol.) gekocht, bis sie gr
teils gelöst waren. Die gut gekühlte Flüssigkeit wurde allmählich mit
konzentrierten wässerigen Lösung von Natriumnitrit (3 Mol.) versetzt,
färbt sich erst blau, dann grün und schliefslich rotbraun. Damit i
Diazotierung beendet. Gleichzeitig aber hat sich infolge eines unbek
sekundären Vorganges ein dunkler Niederschlag gebildet. Man fügt
2—3 g fein gepulvertes Kupfer, das nach GATTERMANN (siehe Seite
hergestellt ist, in der Kälte zu. Sofort beginnt Stickstoffentwickelung. I
einer Stunde etwa ist sie beendigt, worauf man die filtrierte Lösung auf
Wasserbade zuletzt unter Zusatz von Wasser zur Verjagung des Al
verdampft, und das erhaltene Öl mit Äther aufnimmt. Diese Lösung
wiederholt mit verdünnter Salzsäure sorgfältig geschüttelt, um alle K
verbindungen daraus zu entfernen. Sie hinterläfst schliefslich ein dick
das man in Benzol löst. Auf Zusatz von Ligroin fällt zuerst ein I
Dessen Filtrat liefert schliefslich Krystalle von Triphenylkarbinol.
beute 5 %.

Als dritte Umsetzung sei angeführt, dafs, wenn man Diazosalz
xanthogensaurem Kalium kocht, man den Xanthogensäureester eines T
phenols erhält, aus dem man mittels alkoholischen Kalis das Thiophen
Freiheit setzen kann

$$C_6H_5-N\equiv N.Cl + S:C<^{SK}_{O.C_2H_5} = S:C<^{S.C_6H_5}_{O.C_2H_5} + N_2 + KCl.$$

Grund zur Anführung gerade dieser letzten Reaktion ist für uns, daß
im Abschnitt „Oxydation“ ein Verfahren kennen lernen werden, welches
Hilfe dieser Zwischenreaktion eine Unzahl sonst kaum zugänglicher S
säuren darzustellen gestattet. Zu diesem so wertvollen Verfahren haben
zu bemerken, dafs man es nur in den Fällen anwenden wird, wo die
treffenden Sulfosäuren schwer zugänglich, also nicht durch direktes Sulf
erhaltbar sind. Ist letzteres nämlich möglich, so kann man ihr Chlorid mit
Zinkstaub und Schwefelsäure aufserordentlich leicht zur Thioverbindung re
zieren, worüber wir das Genaue im Abschnitt „Reduzieren“ finden, so
für diese Merkaptane also eine noch bequemere Darstellungsweise als
über die Diazoverbindung zur Verfügung steht. Immer wieder sehen
dafs, wenn auch eine vorzügliche Methode zur Darstellung eines Kör
vorliegt, dennoch nötig ist, seine Darstellungsmöglichkeit auch unter and
Voraussetzungen im Auge zu behalten.

Die neuerdings gefundene Umsetzung der Diazosalze in Phenollös
finden wir weiterhin.

Unsere genauen Kenntnisse von Diazokörpern stammen zum Teil
von dem grofsen Interesse her, das die Technik an ihnen nimmt. Denn
werden dort nicht nur für die Darstellung von Zwischenprodukten an
gebraucht, sondern diese Zwischenprodukte geben auch bei entsprechend
Kuppelungen direkt Farbstoffe.

Nun ist es oft sehr wünschenswert, diese so leicht eintretenden K
pelungen sich in den Färbereien auf der Faser vollziehen zu lassen, und
hat man sich seit langem bemüht, die so zersetzlichen und im festen Zust

›losiven Diazoverbindungen trotzdem in feste, nicht explosive und versandfähige Form zu bringen. Auch diese Frage ist jetzt voll- ılöst. Wir werden die Art und Weise, wie das im Laufe einiger chdem erst einmal das Bedürfnis hierfür aufgetaucht war, erreicht t, als lehrreiches Beispiel für zielbewufstes Arbeiten zum Schlufs els im Zusammenhang besprechen.

Übersicht über die verschiedenen Diazotierverfahren soll in der ıielt werden, dafs wir in einem ersten Teil nur das Diazotieren ıer Amidokörper betrachten und dabei zuerst die älteren Methoden welche sich der Einwirkung der salpetrigen Säure auf in Wasser midosalze bedienen, und an diese die jetzt fast ausschliefslich für ellung von Diazokörpern in Lösung verwendeten anschliefsen, die Natriumnitrits in Gegenwart von Säuren bedienen. Darauf sollen Arten der Diazotierung folgen.

ı sollen die Fälle in Betracht gezogen werden, wo neben der Amido- n Ringe eine oder mehrere Nitrogruppen vorhanden sind, und hieran Lösung der Aufgabe schliefsen, von zwei am Ringe in der Para- orhandenen Amidogruppen nur die eine zu diazotieren. Es folgen e Methoden zur Gewinnung von Diazosalzen in festem Zustande, wo mals sehr genaue Angaben über das Diazotieren an sich finden. en wir die Verwendung des Amylnitrits für diesen Zweck kennen, ı die salpetrige Säure in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wieder s an Stelle des Natriumnitrits zu technischer Bedeutung gelangen. inem zweiten Teil soll dann das Diazotieren aliphatischer Amido- zw. der direkte Ersatz ihrer Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe lpetriger Säure in Betracht gezogen werden.

Diazotieren aromatischer Körper.

Diazotieren beruht bekanntlich auf Einwirkung der salpetrigen Säure von Amidokörpern, indem hierbei drei Wasserstoffatome, nämlich die nidowasserstoffatome und ein Wasserstoffatom der betreffenden Säure ı dreiwertige Stickstoffatom der salpetrigen Säure ersetzt werden. Ihr estandteil O_2H tritt gleichzeitig mit den erwähnten drei Wasserstoff- ı $2 H_2O$ zusammen. Man pflegt die Gleichung, um sie möglichst ich zu gestalten, z. B. für das salzsaure Anilin so zu schreiben:

$$\begin{matrix} C_6H_5N \overline{\underline{\quad}} H_2 . H - Cl \\ + N \quad O_2H \end{matrix} = C_6H_5N \equiv N - Cl + 2 H_2O.$$

aure Anilin geht also hierbei in salzsaures Diazobenzol über.

e nun salpetrige Säure ein leicht zugängliches und sicher immer her Zusammensetzung erhältliches Gas, was bekanntlich nicht der so würde man wohl bei dem Arbeiten mit ihr geblieben sein.

bereitet salpetrigsaures Gas durch Erwärmen von ca. 50 prozentiger ıure mit Arsentrioxyd auf dem Wasserbade, eine Methode, die es n Strome liefert. Nimmt man an Stelle der arsenigen Säure Stärke,

so erhält man im Gegensatz hierzu einen nur kurze Zeit anhaltenden heftigen Gasstrom von ihr. Auch kann man die gasförmige Säure salpetrigsaurem Natrium und verdünnter Schwefelsäure entwickeln.

Über die genaue Zusammensetzung der auf einem dieser Wege erhal Gase ist man sich bekanntlich nicht klar und wahrscheinlich wird nur gleichen Arbeitsbedingungen ein gleich zusammengesetztes Gasgemisch halten. Sicher ist jetzt, dafs N_2O_3, also das Anhydrid der salpetrigen Sä als Gas nicht existiert, also auch in diesem Gasgemisch nicht vorkom kann, wie aus der grofsen Arbeit von LUNGE[1] hervorgeht. Für die weichende Wirkung der Gase je nach ihrer Darstellung seien die Beob tungen SILBERSTEINS[2] angeführt, aus denen folgt, dafs man, wenn man Tribromanilin, welches in Alkohol halb gelöst halb suspendiert ist, Abkühlung salpetrige Säure, welche durch Erwärmen von Arsentrioxyd Salpetersäure entwickelt wird, im raschen Strome einleitet, der Haupt nach salpetersaures Tribromdiazobenzol erhält. Leitet man dagegen salpe Säure, die sich ohne Erwärmen des Gemisches von arseniger und Salpe säure entwickelt, im langsamen Strome ein, so bildet sich, indem der grö Teil des Tribromanilins selbst bei lange fortgesetztem Einleiten unangegri bleibt, Hexabromdiazoamidobenzol.

Einen Überschufs an eingeleiteter Säure erkennt man nach BAM daran, dafs vorgelegtes Barytwasser deutlich getrübt wird.

Wir haben jetzt, bevor wir das Diazotieren als solches besprechen, zwei Dinge hinzuweisen.

Zum Diazotieren verwendet man doch die Lösung der Salze von Ami körpern, zumeist ihrer salzsauren Salze. Zu diesen kommt man sehr direkt durch Reduktion der entsprechenden Nitrokörper mit Zinn und Sa säure, ohne also die Amidokörper erst isolieren zu müssen. Das in sol Lösungen vorhandene Zinnchlorür macht aber ihre direkte Diazotierung möglich, weil das Zinnchlorür auf die salpetrige Säure wirkt. Die Entfern des Zinns mittels Schwefelwasserstoff aus einer solchen Lösung ist stets zeitraubende, unbequeme Aufgabe. Will man aber die durch die Redukt erhaltene salzsaure Lösung trotzdem sogleich weiter diazotieren, so kann das Ausfällen des Zinns mittels Schwefelwasserstoffs dadurch umgehen, man Zink in die Lösung giebt, welches das Zinn metallisch ausscheidet das hernach an Stelle des Zinnchlorürs vorhandene Chlorzink auf salpet Säure nicht wirken kann, weil das Zink keine verschiedenen Oxydati stufen bildet, kann das in der auf diesem Wege entzinnten Lösung enthal salzsaure Salz jetzt ohne weiteres in ihr diazotiert werden. Im Kap „Reduktion" kommen wir auf den Gegenstand nochmals zurück.

Weiter haben wir hier auf eine allgemeine Eigenschaft der Di körper einzugehen, nämlich auf ihre von HIRSCH aufgefundene, noch in die Lehrbücher übergegangene Eigentümlichkeit, sich aus wässerig Lösungen mit Phenol ausschütteln zu lassen, in diesem ziemlich beständig sein, und in ihm gleich in bestimmter Richtung weiter verarbeitet werden können. Man kann vielleicht das Phenol durch Kresol (Methylphenol) u. a.

[1] *Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 7. 209. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 27. 101.
[3] *M. Ch.* 1. 882.

Das Weiterverarbeiten der Lösung müssen wir hier auch gleich da das Wertvolle an dem Auffinden dieses Allgemeinverhaltens der ɔer doch nur der Erfolg dieser Weiterverarbeitung ist.

also HIRSCH[1] angegeben hat, lösen sich, wenn die wässerigen von salzsaurem Diazobenzol, Diazotoluol, Diazonaphtalin und anderen hen Diazoverbindungen mit Phenol durchgeschüttelt werden, die e in dem Phenol auf. Die dadurch erhaltenen Lösungen sind bei Temperatur ziemlich beständig und halten sich mehrere Tage fast . Bei höherer Temperatur indessen zerfallen sie unter stürmischer ɔntwickelung in ganz bestimmter Richtung. Nach ihm ist in diesen eine lose Verbindung zwischen dem Diazokörper und dem Phenol Formel

$$C_6H_5-N=N-O.C_6H_5$$

ıen, wonach sich das Phenol ihnen gegenüber nach Art einer Säure verrd das durch Ausschütteln erhaltene Gemenge hernach durch fraktioɔstillation getrennt, so erhält man den Überschufs des angewendeten zurück, daneben — beispielsweise beim Diazobenzol — die isomeren ngen: Phenyläther $C_6H_5.O.C_6H_5$, Oxydiphenyl $C_6H_5.C_6H_4.OH$ und er Menge den gemischten Äther $C_6H_5.C_6H_4.O.C_6H_5$. Die Homo- ı Anilins verhalten sich, wenn sie auf diese Art weiterverarbeitet lurchaus ähnlich.

FMEISTER[2] hat nun bereits den Phenyläther $C_6H_5.O.C_6H_5$ durch einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Diazobenzol bei Gegen- Phenol oder durch Zersetzen eines Gemisches von Phenol und festem auren Diazobenzol 20 Jahre früher erhalten, aber seine Ausbeuten ımer äufserst gering, und der Äther, den auch andere auf anderen argestellt haben, blieb ein schlecht zugängliches Präparat.

SCH ist nun zu technisch brauchbaren Ausbeuten gelangt, indem er ıd von HOFFMEISTER erstens das Wasser, wie er sagt, bei der ausschliefst, weil es selbstverständlich das Diazobenzol wesentlich ıl zersetzt, und zweitens auch die Schwefelsäure ausschliefst, welche ng von Harzen, von Phenolsulfosäure und selbst von Benzolsulfoʋirkt. (Zum völligen Ausschliefsen des Wassers wäre es wohl nötig, ollösung zu trocknen, worüber jedoch nichts mitgeteilt wird.)

versetzt z. B. eine Lösung von 10 kg Anilin in 100 Liter Wasser g Salzsäure mit 7,5 kg Nitrit in 15 Liter Wasser, und schüttelt die ı Diazoverbindungen mit Phenol aus. Die Phenollösung wird abund das Ausschütteln dreimal mit je 10 kg Phenol wiederholt. Die n Auszüge werden in kleinen Portionen in einem geräumigen, mit ersehenen Gefäfse durch Erwärmen zersetzt. Man zieht auch das bei tzung gebildete Wasser ab und destilliert. Bei 200° geht das unte Phenol über, von 200—350° destillieren die Produkte der Sie werden mit 30 kg Toluol gemischt und die warme Toluolrd mehrmals mit warmer, ca. 5 prozentiger Natronlauge geschüttelt, in Natronlauge löslichen Körper entfernt sind. Der Toluolzusatz ; die Trennung der Schichten. Bei der nun folgenden Fraktionierung

---

R.-P. 58001. — [2] *B.* 3. 748.

wird zunächst das Toluol wiedergewonnen, zwischen 240 und 290° geht
Phenoläther

$$C_6H_5-O-C_6H_5$$

über, der nach einmaliger Rektifikation bei 255—258° siedet.

Die in Natronlauge löslichen Teile werden mit Salzsäure gefällt,
durch Destillation oder Krystallisation aus Eisessig gereinigt. Es
p-Oxydiphenyl

$$C_6H_5-C_6H_4-OH$$

erhalten.

In der Mutterlauge findet sich o-Oxydiphenyl

$$C_6H_5-C_6H_4(OH)\,.$$

HIRSCH hat so auch Phenyl-o-tolyläther, Phenyl-α-naphtyläther u.
dargestellt. Die durch Ausschütteln leicht gewinnbaren Phenollösungen
Diazokörper ermöglichen also in der aromatischen Reihe die Darstellung
Äthern und gemischten Äthern aller Art, für die hier die bequem zug
lichen Amide das Ausgangsmaterial sind.

Über sonstige Verwertbarkeit dieser Phenollösungen ist bisher ni
bekannt.

Salpetrige Säure.

PIRIA[1] ist als der erste mit Hilfe von salpetriger Säure zu wertvo
Umsetzungen gekommen, indem er mit ihrer Hilfe die Asparaginsäure
salpetersaurer Lösung in Äpfelsäure (siehe weiterhin Näheres über den
lauf der Umsetzung)

$$\underset{\text{Asparaginsäure}}{\begin{matrix} CH{<}^{NH_2}_{COOH} \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix}} + NO_2H = \underset{\text{Äpfelsäure}}{\begin{matrix} CH{<}^{OH}_{COOH} \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix}} + N_2 + H_2O$$

übergeführt hat. Nach ihm hat namentlich STRECKER[2] aus vielen Am
auf diesem Wege die entsprechenden Oxyverbindungen erhalten. Hat
die „PIRIAsche Reaktion" mit weit empfindlicheren als den genannten
stanzen auszuführen, so wird man, wie es KALISCHER[3] etwa 40 Jahre s
that, verfahren. Dieser versetzte 2,53 g salzsaures Diamidoaceton in wäss
Lösung mit 4,62 g in Wasser sehr fein aufgeschlemmtem Silbernitrit.
dem sich sofort ausscheidenden Chlorsilber filtriert man ab. Alsdann beg
eine lebhafte Stickstoffentwickelung, und man thut gut, von jetzt ab die
stark erhitzende Flüssigkeit zu kühlen. Nachdem durch gelindes

---

[1] *Ann.* 68. 349. — [2] *Ann.* 68. 54.
[3] *B.* 28. 1522.

uf dem Wasserbade die Reaktion schliefslich beendet ist, hat man ton

$$CO<\begin{matrix}CH_2.NH_2\\CH_2.NH_2\end{matrix} + 2NO_2H = CO<\begin{matrix}CH_2.OH\\CH_2.OH\end{matrix} + 2N_2 + 2H_2O$$

ösung.

AHL[1] hat aber, wie CHIOZZA mitteilt, als erster bei Einwirkung von aurem Gas auf Naphtylamin die Bildung eines Körpers beobachtet, n Stickstoff reicher als das Ausgangsmaterial ist, also in die Reihe okörper gehört. GRIESS[2] gelangte dann bei Einwirkung des Gases Salpetersäure gelöstes m-Dinitro-o-Amidophenol (Pikraminsäure) zu rodukt, welchem er in Rücksicht darauf, dafs es vollständig den s Phenols bewahrt und namentlich wegen der eigentümlichen Form, er die Hälfte des Stickstoffs in ihm enthalten ist, in Ermangelung seren den Namen Diazodinitrophenol gab

$$C_6H_2(OH)(NO_2)(NO_2)(NH_2.HNO_3) + HNO_2 = C_6H_2(OH)(NO_2)(NO_2)(N{=}N.NO_3) + 2H_2O.$$

st als der wahre Entdecker der Diazoverbindungen zu betrachten, ihm erst ihre Brauchbarkeit als Durchgangsstadium zu anderen Ver-n, also ihre grofse Reaktionsfähigkeit erkannt wurde. Sehr bald fand man sowohl in alkoholischer wie in ätherischer salpetersaurer Lösung kann, dafs aber niedrige Temperatur ein Haupterfordernis beim en ist, und dafs die Einwirkung auf freie Amidogruppen anders, als an Säure gebunden sind, verläuft.

t man auf eine kalte alkoholische Lösung von Amidobenzoesäure aures Gas wirken, so bildet sich Diazoamidobenzoesäure. Setzt man ie Amidobenzoesäure, in kalter wässeriger oder alkoholischer Salpeter-öst,

$$C_6H_4(COOH)(NH_2.NO_3H) + NO_2H = C_6H_4(COOH)(N{=}N.NO_3) + 2H_2O,$$

irkung des salpetrigsauren Gases aus, so scheidet sich bei An-einer konzentrierten Lösung sehr bald Salpetersäure-Diazobenzoe-

Darstellung des salpetersauren Diazobenzols[4] liefs er salpetrigsaures salpetersaures Anilin

$$\begin{matrix}C_6H_5.NH_2.HNO_3\\+NO_2H\end{matrix} = C_6H_5.N{=}N.NO_3 + 2H_2O$$

, welches mit einer zu seiner Lösung unzureichenden Menge Wasser

n. 99. 240. — [2] *Ann.* 113. 207. — [3] *Ann.* 120. 126. — [4] *Ann.* 187. 41.

übergossen war, wobei er dafür sorgte, dafs die Temperatur nicht über stieg. Sobald Kalilauge aus einer Probe kein Anilin mehr abschied, w die Reaktion als beendigt angesehen und die filtrierte wässerige Lösung Produkts mit dem dreifachen Volum starken Alkohols versetzt. Nach gabe von etwas Äther schied sich die neue Verbindung alsdann fast ständig im krystallisierten Zustande ab. Auch stellte er[1] schon 1867 erste der nun für die Herstellung der substantiven Farbstoffe so wichtig wordenen Tetrazoverbindungen dar, indem er eine wässerige Lösung salpetersaurem Benzidin

$$\underset{NO_3H.NH_2 \qquad\qquad NH_2.NO_3H}{\bigcirc\!\!-\!\!\bigcirc} + 2\,NO_2H = \underset{NO_3.N\equiv N \qquad\qquad N\equiv N.NO_3}{\bigcirc\!\!-\!\!\bigcirc} + 4\,H_2O$$

mit salpetriger Säure behandelte; die von etwas brauner Materie abfiltr Lösung lieferte nach Zusatz von Alkohol und Äther krystallisiertes Tetra diphenylnitrat.

Solche alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen mufs man, wie er mitteil ehe man sie zum Zwecke der Wiedergewinnung des Äthers der Destillatio auf dem Wasserbade unterwirft, mit etwas Wasser schütteln, um etwa in ih vorhandene Krystalle in Auflösung zu bringen. Die Unterlassung die Vorsichtsmafsregel kann zu den gefährlichsten Explosionen Veranlass geben.

Sind Diazoverbindungen schon unter diesen Bedingungen gefährlich, ist vor ihrer Darstellung in fester Form, wenn sie nicht gleichzeitig pass mit anderen Substanzen gemischt werden, worüber wir das Nähere wei hin finden, nicht genug zu warnen. Mancher unvorsichtige Anfänger ist d eine bei diesem Arbeiten von ihm herbeigeführte Explosion um sein Geh Teile seiner das Präparat umrührenden Hand u. s. w. gekommen. Dia benzolnitrat z. B. explodiert schon bei gelindem Erhitzen heftiger als Kna quecksilber.[2]

Heinzelmann[3] leitete durch eine salzsaure alkoholische Lösung v krystallisierter Anilindisulfosäure in starkem Alkohol salpetrigsaures Gas fällte die Lösung mit Äther. Die anfangs ölige Abscheidung erstarrte be Stehen über Schwefelsäure zu Krystallen der Diazobenzoldisulfosäure.

Schmitt[4] diazotierte salzsaures Amidophenol in der Art, dafs er es absolutem Alkohol, welcher mit salpetriger Säure gesättigt war, überg indem er gleichzeitig mit Eiswasser kühlte. Als er hierauf zu der so e haltenen Flüssigkeit viel Äther setzte, erstarrte das Ganze sehr bald du die Menge des auskrystallisierenden salzsauren Diazophenols.

Manche Diazoderivate sind auch schon in absolutem Alkohol all unlöslich. So erhielt Ascher,[5] als er in diesem Mittel salzsaure Ami toluolsulfosäure suspendierte, nach dem Einleiten der salpetrigen Säure sogl

---

[1] *J. pr. Ch.* 101. 91. — [2] Berthelot, *B. Par.* 37. 85. — [3] *Ann.* 188. 174.
[4] *B.* 1. 67. — [5] *Ann.* 161. 8 und 172. 235.

ei von krystallisierter Diazotoluolsulfosäure. Nach MOHR[1] vermag cohol manchmal die Diazotierung zu verhindern. Er fand nämlich, p-Diazobenzilsulfosäure nicht entsteht, wenn man zu der mit ab- Alkohol übergossenen salzsauren Amidosäure salpetrige Säure leitet, aber erhalten wird, wenn man das Agens auf die mit Wasser über- Säure in Gegenwart von Salzsäure wirken läſst, worauf man sie aus erigen Lösung durch Alkohol fällen kann.

lere Diazoverbindungen wieder lassen sich aus ihrer wässerigen Lösung mal durch Eingieſsen in Äther-Alkohol gewinnen. Sie können aber einzelnen Fällen durch Zusatz von Salzsäure teils als freie Diazo- ng, teils als Salze abgeschieden werden.

teilt KOLLREPP[2] mit, daſs, als er Chloramidophenolsulfosäure in eis- Vasser suspendierte und salpetrige Säure durchleitete, nach kurzer klare Lösung entstanden war, aus der aber selbst beim Eingieſsen -Alkohol nichts ausfiel; als er jedoch gasförmige Salzsäure einleitete, Krystalle, welche sich als Chlordiazophenolsulfosäure erwiesen, die verdünnter Salzsäure umkrystallisieren lieſs.

Natriumnitrit.

ı kann also, wie wir gesehen haben, mittels salpetriger Säure bezw. Gasgemischen, welche sich wie sie verhalten, Diazoverbindungen aus ı von Amidosalzen sehr wohl darstellen. Aber sie wären gewiſs nie nwärtigen groſsen Bedeutung gelangt, wenn kein besserer Weg zu rstellung gefunden worden wäre. Denn das Arbeiten nach dieser wenn es auch bei manchen Gelegenheiten für Laboratoriumszwecke netste bleiben wird, wird immer ziemlich unerfreulich sein, zumal r quantitativen Verwendung der salpetrigen Säure im allgemeinen Rede sein kann.

e hat erst MARTIUS ermöglicht, indem er das Diazotieren dahin , daſs er nicht mehr in die Lösung salpetrigsaures Gas leitet, sondern gend angesäuerten Lösung des Amidosalzes die berechnete Menge ung von **Natriumnitrit** flieſsen läſst. Hierdurch kommt die salpetrige antitativ in statu nascendi zur Anwendung und Wirkung, und hier- t ist das Diazotieren zu einer der leicht ausführbarsten Operationen . Das Natriumnitrit des Handels pflegt 98% $NaNO_2$ zu enthalten. m man sich eine zehnprozentige Lösung desselben vorrätig hält, ist os, die zur Diazotierung nötige Menge von ihm abzumessen.

olgender ebenso präzisen wie klaren Weise teilt FRIEDLÄNDER[3] über ahren, sowie das Verhalten der Substanzen dabei folgendes mit: he primäre Aminbasen, wie Anilin, Xylidin u. s. w., deren Salze in eicht löslich sind, werden in saurer Lösung durch Zugabe der mole- Ienge von in Wasser gelöstem Natriumnitrit fast momentan diazotiert. sliche Salze, wie Benzidinsulfat, erfordern eine mehrstündige Ein- lauer; das gleiche gilt von den in Wasser meist sehr schwer löslichen

---

[1] 221. 220. — [2] *Ann.* 234. 29.
[3] *tschritte der Teerfabrikation*, I. 542.

Amidosulfosäuren, wie Sulfanilsäure, Naphtionsäure. Behufs feinerer Verteilung im Wasser werden diese stets aus ihrer alkalischen Lösung durch Säuren abgeschieden und dann direkt der Einwirkung der molekularen Menge von Natriumnitrit bei Gegenwart von 1 Mol. Salzsäure ausgesetzt. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte ist auch hier die Umsetzung eine vollständige und quantitative.

Im allgemeinen thut man gut, in sehr verdünnten Lösungen zu arbeiten. Man giebt in sie, um die Temperatur niedrig zu halten, am besten gerade Eisstücke.

So kommt man z. B. zum Tetrazostilbenchlorid,[1] indem man 28,3 salzsaures Diamidostilben in 5000 Liter Wasser löst, mit 24 kg Salzsäure von 20° B. versetzt und durch Einfliefsenlassen einer Lösung von 13,8 Natriumnitrit in 200 Liter Wasser tetrazotiert.

Fischer und Kuzel[2] lösten z. B. in der Wärme 10 Teile Amidozimtsäure in 9 Teilen Salzsäure (spez. Gew. 1,19) entsprechend 2 Mol. und 70 Teilen Wasser, liefsen die Lösung erkalten, bis sich eine reichliche Menge von Krystallen abgeschieden hatte, und fügten dann unter Kühlen und Umschütteln die berechnete Menge Natriumnitrit zu. Gewöhnlich geht hierbei die ganze Salzmasse in Lösung und nach kurzer Zeit scheidet sich die salzsaure Diazoverbindung als gelbliches Krystallpulver ab:

$$C_6H_4<\begin{array}{l}NH_2.HCl\\CH=CH-COOH\end{array} + HNO_2 = C_6H_4<\begin{array}{l}N=N.Cl\\CH=CH-COOH\end{array} + 2H_2O.$$

Gabriel[3] verfuhr etwas anders und kochte 5 g Amidozimtsäure mit 7,5 g Salzsäure von 20 % und 27,5 g Wasser bis zur Lösung, liefs dann abkühlen und setzte zu dem noch lauwarmen Krystallbrei des entstandenen Chlorhydrats nach und nach eine Lösung von 2,5 g Natriumnitrit in 5 Wasser. Dabei wird das Magma flüssig; nur geringe Mengen einer gelben Substanz bleiben ungelöst. Man filtriert die Lösung schnell ab und versetzt sie mit dem etwa doppelten Volumen konzentrierter Salpetersäure, wodurch sich sehr bald die gelbbraunen Krystalle des Nitrats der Orthodiazozimtsäure (5 g) ausscheiden.

Bernthsen[4] löste 3 g Amidodiäthylanilinthiosulfosäure in 0,6 g K... und Wasser und gofs die Lösung in etwa 300 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:15). Zu der stark sauren Flüssigkeit, die durch Eis auf +3—5° gekühlt war, wurde langsam eine Lösung von 0,75 g Natriumnitrit gegeben. Die filtrierte Reaktionsflüssigkeit liefert beim Versetzen mit Ammoniak eine feste Fällung, welche von Äther aufgenommen wird. Nach dem Trocknen läfst man die ätherische Lösung verdunsten. Die hinterbleibenden Krystalle werden durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol und Petroläther gereinigt, sie sind $C_6H_3\begin{array}{l}\diagup N:(C_2H_5)_2\\ -N\diagdown\!\!\diagdown N\\ \diagdown S\diagup\end{array}$ Diazothiodiäthylanilin.

Weitere genaue Angaben über das Diazotieren mit Natriumnitrit finden wir noch bei der Beschreibung der Darstellung fester Diazokörper.

Will man in der Lösung des Diazosalzes neben diesem kein Chlornatrium oder ein anderes anorganisches Salz haben, denn in fast allen Fällen

[1] *D. R.-P.* 43142. — [2] *Ann.* 221. 272. — [3] *B.* 15. 2295. — [4] *Ann.* 251.

nan Salzsäure zum Ansäuern, während Schwefelsäure und Salpeter-
ır selten zur Verwendung gelangen, so bedient man sich an ihrer
ganischer Säuren. Namentlich Essigsäure findet Anwendung, die
ıl sogar besonders vorteilhaft sein mag (siehe z. B. die weiterhin
Diazotierung des o-Nitro-p-phenylendiamins). Weit seltener gelangen
·e und andere zur Benutzung.

ı Frage, ob Amidogruppen, die an stickstoff-, schwefel- u. s. w.-haltigen
sitzen, diazotierbar sind, ist noch nicht viel untersucht. Unmöglich
ı nicht, wenn auch die Wahrscheinlichkeit im allgemeinen nicht sehr
.

ie MARCKWALD[1] konstatierte, scheint speziell das Verhalten der α- und
ɔpyridine

```
        CH                      C—NH₂
   HC ⁄    ╲ CH            HC ⁄    ╲ CH
     |      |                |      |
   HC ╲    ⁄ C—NH₂         HC ╲    ⁄ CH
        N                       N
```

r aromatischen Verbindungen in gewisser Weise analog zu sein.
e α- und γ-Amidopyridine lassen sich zwar, in verdünnten Säuren
überhaupt nicht diazotieren, dagegen gelingt dieses bei ihnen und ihren
en glatt in konzentrierter Schwefelsäure. Nur läfst sich die Diazo-
ıng als solche hernach nicht fassen. Giefst man nämlich die schwefel-
Lösung auf Eis, so entwickelt sich sofort Stickstoff, und man erhält
ıtiv die entsprechende Oxyverbindung. Beim Eingiefsen in Äthylalkohol
ıt man die Äthoxy-, beim Eingiefsen in konzentrierte Salzsäure die
rbindung. Die Diazoverbindungen der α- und γ-Amidopyridine zeigen
n grofsen ganzen schon das Verhalten in der Kälte, welches man bei
matischen Diazoverbindungen erst beim Kochen der Lösungen antrifft.
l somit als Durchgangsstadien vielleicht nicht weniger brauchbar als
teren.

Weitere Diazotierungsmethoden.

BST und GIRARD[2] empfehlen Diazoverbindungen aus aromatischen
erbindungen durch Einwirkung der Salpetrigschwefelsäure (Nitro-
lsäure in krystallisiertem Zustande, Bleikammerkrystalle) oder des aus
petrigschwefelsäure $SO_2<^{OH}_{NO_2}$ durch Destillation mit Kochsalz leicht
ıltenden Nitroxylchlorids darzustellen. Zur Gewinnung der Diazo-
ıng des Toluidins verfahren sie z. B. so, dafs sie das Toluidin in
ıre (oder Benzol) lösen und die Lösung mit dampfförmigem Nitroxyl-
unter Kühlung mit Eis behandeln. Nach beendigter Reaktion fällt
s Produkt aus der Lösung mit Wasser oder Kochsalzlösung, falls es
ıne weiteres auskrystallisiert.

. 27. 1318. — [2] *D. R.-P.* 6034.

Von Hydrazinverbindungen ausgehend kann man durch Oxydati Diazoverbindungen kommen:

$$C_2H_5-NH-NH-SO_3K + O = C_2H_5-N{=}N-SO_3K + H_2O.$$

Äthylhydrazinsulfosaures Kalium — Diazoäthansulfosaures Kalium

So kam FISCHER[1] zum diazoäthansulfosauren Kalium, als er di zentrierte wässerige Lösung der Hydrazoverbindung mit einem Überschu gelbem Quecksilberoxyd versetzte und sofort filtrierte. Durch Zusat Alkohol und schliefslich Äther erhielt er die Verbindung in Krystallen

Nach MÖHLAU[2] erhält man Diazobenzolchlorid bei Einwirkung 7 Teilen Zinkstaub unter allmählicher Zugabe von 34 Teilen Salzsäure Gew. 1,16) auf eine abgekühlte Lösung von 15,5 Teilen salpetersauren in 500 Teilen Wasser

$$C_6H_5.NH_2.HNO_3 + Zn + 3HCl = C_6H_5N{=}N.Cl + ZnCl_2 + 3H_2O.$$

Die Reaktion soll nach ihm von ganz allgemeiner Anwendbarkeit Ausführliches über das Verfahren finden wir im Kapitel „Reduktion" Zinkstaub.

Verfahren für schwieriger zu diazotierende Amidoverbindungen

Hier kommen in Betracht nitrierte Amine, Diamine, nitrierte Di und die Aufgabe, bei Diaminen nur eine Amidogruppe zu diazotieren.

Verhalten nitrierter Amine und nitrierter Diamine.

Der Einflufs der Nitrogruppen auf am gleichen Ringe benad Amidogruppen scheint hinsichtlich deren Diazotierbarkeit aufserord wechseln zu können. Die noch ausstehende genaue Durchforschung Gebietes wird zu gewifs auch theoretisch wertvollen Ergebnissen führen

Dafs selbst die Nachbarschaft zweier Nitrogruppen an einem Ring Diazotierbarkeit einer Amidogruppe durch salpetrigsaures Gas nicht i hindert, folgt daraus, dafs doch GRIESS, wie bereits erwähnt wurde, den ersten genauer untersuchten Diazokörper aus dem Dinitroamidophe

OH
NO_2 — NH_2
NO_2

gewann. Für GRIESS war es ein reiner Glückszufall, dafs er gerad diesem Dinitrokörper arbeitete, mit vielen anderen Dinitrokörpern hät Reaktion versagt.

Wie nämlich CLAUS und BEYSEN[3] gefunden haben, bereitet die tierung Schwierigkeit, ja sie ist nach den gewöhnlich üblichen Method

[1] *J. pr. Ch.* 2. 38. 401. — [2] *D. R.-P.* 25146. — [3] *Ann.* 266. 224.

bar, wenn die beiden orthoständigen Stellen zur Amidogruppe
uppen besetzt sind. Sie mufsten zum Diazotieren des Dinitro-

NH_2
NO_2 NO_2
CH_3

, dafs sie es im doppelten Gewicht reinen Schwefelsäurehydrats
dieser durch Eis gekühlten Lösung so viel kaltes Wasser zu-
s eben eine schwache Abscheidung von Dinitro-p-toluidin beim
stehen blieb. Die beiden Nitrogruppen heben also auch die
Amidogruppe so vollständig auf, dafs keine Salzbildung mehr
In diese ununterbrochen weiter gut gekühlte Lösung ward nun
em Rühren etwa 5—6% mehr als die theoretische Menge fein-
Natriumnitrit allmählich eingetragen. Kurze Zeit nach dem Ein-
tzten Anteils wurde die Reaktionsmasse tropfenweise in Eiswasser
werden etwa 70% des Materials diazotiert. Das unangegriffene
ich beim Eintragen in Eiswasser ausscheidet, gewinnt man durch
wieder. Die wenig beständige Lösung der Diazoverbindung wurde
h SANDMEYERscher Methode auf einen gebromten Körper ver-

wir im vorangehenden, wie eine Amidogruppe, je nach den Stel-
zwei Nitrogruppen zu ihr, ganz verschieden von ihnen beeinflufst
ht sich nun bei Diaminen schon der Einflufs einer Nitrogruppe
kbar. Näheres hierüber wissen wir durch BÜLOW,[1] woraus sich
in nitrierten Diaminen zwar nicht beide Amidogruppen gleich-
ber nacheinander diazotiert werden können. Diese Beobachtung
rstellung einer aufserordentlichen Anzahl von Körpern verwertbar
en man von vornherein die Stellung der Gruppen am Ringe
man z. B. im Diamin die eine Amidogruppe, welche wahr-
in der Metastellung zur Nitrogruppe stehende sein wird, diazo-
ittels einer entsprechenden Reaktion das gewünschte Atom oder
ten Rest an ihre Stelle gebracht, so kann man alsdann mit
midogruppe ebenso verfahren, und an ihre Stelle einen anderen
worauf nunmehr weiter noch der Ersatz der Nitrogruppe, etwa
die Amidogruppe hindurch durch alles mögliche angängig ist.
BÜLOW untersuchte o-Mononitro-p-phenylendiamin liefert selbst mit

NH_2
NO_2
NH_2



Überschufs von wässeriger Salzsäure nur das einsäurige Salz
$H_2)_2$.HCl. Diese Veränderung der Sättigungskapazität, gegen-

284.

über der nicht nitrierten Base, kann doch auch hier nur der Nit
zugeschrieben werden. Auch Mononitranilin ist eine sehr schwache Ba
sich indessen noch ziemlich leicht, namentlich in stark saurer
Lösung, diazotieren läſst. Beim Dinitroanilin ist aber wieder der b
Charakter so völlig aufgehoben, daſs nach BÜLOW auch dieses nur noch
besondere Methoden in seine Diazoverbindung übergeführt werden kan

Unter Berücksichtigung dieses Verhaltens zu Säuren erklärt sic
auch bis zu einem gewissen Grade wenigstens das eigentümliche Ve
des o-Nitro-p-phenylendiamins gegen salpetrige Säure. Das Nitrodiami
nämlich bis über 90 %, selbst bei einem Überschuſs von Nitrit, nicht
Tetrazoverbindung übergeführt, sondern in eine Diazoverbindung, als
Konstitution eine der beiden folgenden Formeln anzunehmen ist.

N=N.Cl, NO_2, NH_2 oder NH_2, NO_2, N=N.Cl .

Die Wahrscheinlichkeit läſst auf die zweite Formel schlieſsen. Denn
ist die durch die Nitrogruppe weniger beeinfluſste Amidogruppe die
und die Nitrogruppe kann doch nur Ursache des Nichtentstehens des T
körpers sein.

In glatterer Weise als in mineralsaurer Lösung erhält man die
verbindung des Nitrodiamins, ohne daſs dabei auch nur die geringste
von Tetrazoverbindung entstände, wenn man das salzsaure Salz unt
satz eines starken Überschusses von Essigsäure in Wasser löst und
5—10° 20prozentige Nitritlösung in reichlicher Menge hinzufügt.

Diese Diazoverbindung ist in der essigsauren Lösung auffallend be
Denn selbst nach vierwöchentlichem Stehen im Sommer ohne äuſsere E
war die Diazoreaktion, nämlich Farbstoffbildung in alkalischer Lösun
bestimmten Mengen β-Naphtoldisulfosäure R, welche man nach den A
eines Patentes[1] beim Sulfieren von β-Naphtol erhält, und die die Kon

OH, HO_3S, SO_3H

besitzt, erst um weniges abgeschwächt. Nur ganz geringe Menge
braunen Pulvers hatten sich in der Zeit abgeschieden.

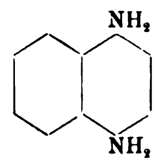
Der durch Kombination der Diazolösung des o-Nitro-p-phenylen
in der sodaalkalischen Lösung der β-Naphtoldisulfosäure entstanden
stoff scheidet sich bald in schönen Krystallen ab. Er ist das Natr
der (1)-Amido-(2)-nitrobenzol-(4)-azo-β-naphtoldisulfosäure. Während
vorher die zweite Amidogruppe des Diamins gegen Nitrit indifferent
läſst sich in ihm die noch vorhandene Amidogruppe leicht in die Dia

[1] *D. R.-P.* 3229.

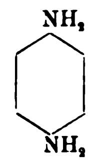
n diazotiert dazu am besten in schwach salzsaurer Lösung
m Überschuſs von Natriumnitrit.
ldende Diazonitroazokörper scheidet sich in blauroten schwer-
n aus. Dieses Verhalten zeigt, wie die Nitrogruppe ihrer-
Virkungskraft durch neben sie eingeführte weitere Gruppen
den kann.

Verhalten von Diaminen und Benzidin.

Diazotieren von nicht nitrierten Diaminen bereitet manche
elche wohl zum Teil durch ihre leichte Oxydierbarkeit bedingt
die Ursache, daſs die salpetrige Säure eben oxydierend statt
sie einwirkt. Entzieht man aber die eine Amidogruppe der
man sie z. B. acyliert, so scheint die Diazotierung der zweiten
zt leicht vor sich zu gehen. Ob es möglich ist, hernach das
n und nun die zweite Gruppe zu diazotieren, scheint noch
ersucht zu sein. Die Empfindlichkeit des Diazokörpers wird
hier erst seine Weiterverarbeitung in eine beständigere Ver-
en, bevor man an die Wiederabspaltung der Acylgruppe
ist das α-Naphtylendiamin[1]



als das p-Phenylendiamin



erbindung überführbar, weil durch oxydierende Einwirkung
Säure sofort α-Naphtochinon[2] entsteht. Wird aber in die
pe des α-Naphtylendiamins der Acetylrest eingeführt, so ist
tstehenden $(CH_3.CO)HN.C_{10}H_6.NH_2$, wie nach den voraus-
lungen zu erwarten ist, die übriggebliebene Amidogruppe
ar.

endiamin scheint weniger empfindlich als die Paraverbindung
Säure zu sein. Man kann es nämlich auf die Art diazo-
eine Mischung von 600 Liter Wasser und 55 kg Salzsäure
auf 0° abkühlt, worauf man unter gutem Rühren eine auf
Lösung von 10,8 kg m-Phenylendiamin[3] und 10,4 kg Nitrit,
Wasser gelöst, zulaufen läſst. Die Diazotierung ist dann nach
det.

273. — [2] *Ann.* 183. 242. — [3] *D. R. P.* 103660.

Ganz ähnlich ist mit dem m-Toluylendiamin[1]

CH_3 / NH_2 / NH_2

zu verfahren. Auch hier bringt man eine Mischung von 800 Lite und 75 kg Salzsäure durch Zugabe von Eis auf 0°, und läfst da gutem Rühren eine eiskalte Lösung von 12,2 kg m-Toluylendiamin u Nitrit in 5000 Liter Wasser zulaufen, worauf nach 10 Minuten di tierung als beendet anzusehen ist. Es ist also wohl nicht unwahrs dafs sich auf diesem Wege im allgemeinen die Metadiamine werd tieren lassen.

Wir lernten soeben eine Methode kennen, derzufolge man Diami Acylieren ihrer einen Amidogruppe sozusagen halbseitig diazotiere Verträgt aber das Diamin, indem die beiden Amidogruppen wie im an zwei verschiedenen Ringen

NH_2— —NH_2

sitzen, das doppelte Diazotieren, und schützt man die zweite Gruppe bekommt man eine Tetrazoverbindung. Denn dann findet nicht ein weise Umwandlung der beiden Amidogruppen in Diazogruppen statt, wird nicht bei Anwendung nur eines Moleküls salpetriger Säure Molekül Diamin zunächst nur eine Amidogruppe der Base in die Dia verwandelt, sondern es wird vielmehr nahezu die Hälfte des Di Tetrazoverbindung übergeführt, während die andere Hälfte gröfsten verändert bleibt.

Dieses Verhalten gegen salpetrige Säure zeigt also z. B. das I Auch hier entsteht bei der Diazotierung mit einem Molekül salpetrig hauptsächlich Tetrazodiphenyl, während eine entsprechende Menge d idins unverändert bleibt; nur einige Prozente der angewandten Base in Amidodiazodiphenyl umgewandelt.

Bei der grofsen Bedeutung, welche das Benzidin in der Farbe jetzt besitzt, ist es leicht erklärlich, dafs man Versuche zur eins Diazotierung dieser Azokomponente angestellt hat. In den D. R.-P. No und 52661 liegen die Ergebnisse älterer Versuche vor, die einen Wert aber nicht beanspruchen können.

Täuber[2] hat dann folgende rationelle Methode zur einseitigen tierung des Benzidins aufgefunden. Sie besteht in der Einwirkun p-Tetrazodiphenylsalzes auf die äquimolekulare Menge eines Benzidin wässeriger Lösung. Hierbei vollzieht sich zwischen einer Amidogru einer Diazogruppe ein Platzwechsel, der bei einer Temperatur von etwa 2—3 Tage in Anspruch nimmt. Nebenher findet allerdings a

[1] *D. R.-P.* 103685. — [2] *B.* 27. 2627.

ung statt, so dafs man nur zu einer Ausbeute von schätzungs-
% der theoretischen gelangt

$$\begin{matrix} H_4\text{—N}{\equiv}\text{N.Cl} \\ H_4\text{—N}{\equiv}\text{N.Cl} \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_4\text{—NH}_2\text{.HCl} \\ | \\ C_6H_4\text{—NH}_2\text{.HCl} \end{matrix} = 2 \begin{matrix} C_6H_4\text{—NH}_2\text{.HCl} \\ | \\ C_6H_4\text{—N}{\equiv}\text{N.Cl} \end{matrix}.$$

iode dürfte der Verallgemeinerung fähig und überall dort an-
wo die in Betracht kommenden Diazoverbindungen nicht allzu
l; denn die Reaktion beansprucht eben ziemlich viel Zeit, so
beständige Diazoverbindungen Zersetzung erleiden, bevor die
r einen Diazogruppe sich vollzogen hat.
dodiazodiphenyl besitzt als Ausgangsmaterial für Azofarbstoffe
. Die primären Azofarbstoffe, welche man daraus erhalten
hnisch wertlos, hauptsächlich wegen ihrer geringen Löslichkeit;
ı, die man durch weitere Diazotierung der primären und Kom-
abei resultierenden Diazoverbindungen mit verschiedenen Azo-
gewinnen kann, sind einfacher und billiger aus Benzidin direkt

ellung nun von Amidodiazodiphenylchlorid

$$NH_2\text{—}C_6H_4\text{—}C_6H_4\text{—N}{\equiv}\text{N.Cl}$$

250 g Benzidin in 3,5 Liter Wasser und 470 g 22 prozentiger
er Wärme, läfst die Lösung unter Umrühren erkalten, und fügt,
· kräftigem Rühren, weitere 470 g Salzsäure hinzu. Hierbei
saure Benzidin gröfstenteils in fein krystallinischem Zustande
Man kühlt nun die ganze Mischung durch hineingeworfene
ab, und diazotiert das Benzidin, indem man unter beständigem
ösung von 200 g Natriumnitrit (94 prozentig) in 1 Liter Wasser
fsen läfst. Die so gewonnene Lösung von Tetrazodiphenyl-
gt man mit einer Lösung von 250 g Benzidin in 3,5 Liter
500 g 22 prozentiger Salzsäure. Diese Lösung von salzsaurem
nur soweit (auf etwa 30°) abgekühlt sein, dafs noch keine
des Salzes erfolgt. Die vereinigten Lösungen läfst man bei
tur von 10—20° unter zeitweiligem Umrühren 2—3 Tage

an von Zeit zu Zeit Proben, die man mit verdünnter Schwefel-
so beobachtet man, dafs die Menge des ausgefällten Benzidin-
s bekanntlich in Wasser sehr schwer löslich ist, von Stunde zu
nt; schon nach 24 Stunden beträgt sie weniger als 30% der

igkeit färbt sich allmählich immer dunkler; es bildet sich etwas
ler Oberfläche, und geringe Mengen von Zersetzungsprodukten
als dunkle, amorphe Masse aus.
ehlt sich daher, die Lösung nach 2 bis höchstens 3 Tagen zu
n eine weitergehende Zersetzung zu verhüten.
rte braune Lösung enthält jetzt fast ausschliefslich das Amido-

diazodiphenylchlorid; Schwefelsäure fällt kein Benzidin mehr aus,
Kochen der Lösung wird hauptsächlich p-Oxy-p-Amidodiphenyl

$$NH_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot OH$$

erhalten.

Hat die Flüssigkeit zu lange gestanden, so giebt sie wieder mit
säure eine Fällung, die dann aber nicht Benzidinsulfat, sondern das
des durch Zersetzung in der Kälte entstandenen p-Oxy-p-Amidodiphenyl
stellt. Eine direkte quantitative Bestimmung des vorhandenen
chlorids hat TÄUBER nicht versucht und dürfte wohl überhaupt nur
ausführbar sein. Die Menge des durch Kochen der sauren Lösung
Oxyamidodiphenyls kann ja nicht als ein Maſsstab für die
gelten, da der Ersatz der Diazogruppe durch die Hydroxylgruppe fast
glatt verläuft (siehe Seite 495). In dem vorliegenden Falle zeigt die
brauner, alkaliunlöslicher Körper, daſs auch hier Nebenreaktionen

Bei der Darstellung des p-Amidodiphenyldiazochlorids kann man
lich auch so verfahren, daſs man das Natriumnitrit direkt auf die
Menge Benzidinsalz einwirken läſst. Man hat in diesem Falle
Vorteil, daſs von vornherein bereits eine gewisse, wenn auch sehr
Quantität des einseitig diazotierten Benzidins gebildet wird.

Die Gesamtmengen von Benzidin, Salzsäure, Wasser und
bleiben die oben angeführten.

Zur Umwandlung des Amidodiazodiphenylchlorids in p-Oxy-p-A
diphenyl

$$NH_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot N \vdots N.Cl + H_2O$$

$$= NH_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot OH + N_2 + HCl$$

verfährt man nach TÄUBER, um das hier anhangsweise mitzuteilen
besten in der Weise, daſs man in einer geräumigen Schale 1—2
Wasser zum Kochen bringt und in das kochende Wasser die
langsam einträgt, daſs die Flüssigkeit beständig im Sieden verbleibt.
wird ein starkes Schäumen vermieden. Man läſst, nachdem die
beendet ist, noch bis auf ungefähr $^1/_3$ des Volumens der
kochen und dann erkalten, worauf sich das salzsaure p-Oxy-p-
abscheidet (siehe also Seite 495).

Darstellung fester Diazosalze.

Wir haben schon eingangs die festen Diazosalze erwähnt, sowie
oft kolossale Explosionskraft hingewiesen. Man hat also bei ihrer
stellung stets die allergröſste Vorsicht anzuwenden, wenn man sie in
Zustande darzustellen sucht.

Einige ältere Methoden zu ihrer Darstellung, die sich der
Säure bedienten, haben wir Seite 501 kennen gelernt. Allgemein

trotzdem wegen des grofsen Wertes gerade mancher dieser
ıdererseits bot es aber ein grofses Interesse, die fertigen Diazo-
Grofsbetrieben so zu liefern, dafs sie sie nur wieder im Wasser
ötig haben. Die Mitteilungen darüber, wie man jetzt ungefähr-
n im Wasser lösliche Gemische mit ihnen in beliebigen Mengen
en sich an KNOEVENAGELS Verfahren anschliefsen. Wir werden
lem wir die nicht sehr zahlreichen in Betracht kommenden Ver-
rer zeitlichen Aufeinanderfolge wiedergeben, wie wenige Jahre
rbeiterschaft so vieler auf diesem Gebiete mit der vollen Erfahrung
gestatteten Chemiker genügten, um die Frage ihrer endgültigen
führen.

PETER GRIESS[1] hatte ja empfohlen, die Diazosalze aus ihren
Lösungen durch Alkohol und Ätherzusatz abzuscheiden. Am
elingt dieses noch bei den salpetersauren Diazosalzen, während
auren schon weniger leicht und die salzsauren so noch schwerer
ofsen Teil gar nicht in fester Form erhalten werden. Dazu
st bei den Nitraten die unbequem grofsen Mengen Alkohol und
an zu ihrer Ausfällung nötig hat.

Amylnitrit.

NAGEL[2] fand, dafs sich die Diazosalze einfacher, und wie es
z allgemein fest darstellen lassen, wenn man das Wasser bei
lung ausschliefst, und wenn man statt durch Einwirkung freier
üure mit Amylnitrit in saurer Lösung diazotiert.

e früher hat schon SCHMITT, wie wir im vorhergehenden er-
einer Lösung von salpetriger Säure in absolutem Alkohol salz-
phenol diazotiert, also Äthylnitrit als Diazotierungsmittel benutzt.
le blieb aber unbeachtet und schien vergessen.

Diazobenzolsulfat C H —N N—O SO H darzustellen arbeitet

man mindestens auf ca. 30° erkalten, wobei keine Abscheidung von A
sulfat stattfindet und setzt dann 20 g Amylnitrit $C_5H_{11}O.NO_2$ — wenig
als die berechnete Menge — hinzu. Während der Diazotierung des S
findet nur geringe Temperaturerhöhung statt, welche man schon durch K
des Gefäfses mit Brunnenwasser unschädlich machen kann, die aber
über 35° steigen darf, weil sonst Zersetzung eintritt. Bei der Darst
gröfserer Mengen empfiehlt es sich jedoch, die Temperatur vor dem D
tieren durch Kühlen mit Eiswasser tiefer herunterzudrücken und auch
dem Zusatz des Amylnitrits mit dem Kühlen durch Eiswasser fortzuf
Nach 10—15 Minuten scheidet sich das Diazobenzolsulfat in schönen N
ab; die ganze Masse erstarrt zu einem dicken Krystallbrei, den man nur
zufiltrieren und mit wenig Alkohol und Äther nachzuwaschen braucht,
die Verbindung direkt in fast reinem Zustande zu erhalten. Tritt nach
Hinzufügen des Amylnitrits die Abscheidung des Krystallbreis nach
15 Minuten nicht von selbst ein, so genügt oft ein Zusatz weniger Tr
Äther, um die Krystallisation einzuleiten. Aus der Mutterlauge läfst
durch Zusatz eines halben Volumens Äther noch eine weitere Menge D
benzolsulfat abscheiden. Die Ausbeute kommt beinahe der theoreti
gleich. Das Diazobenzolsulfat ist durch Schlag kaum zum Explodiere
bringen, und explodiert auch beim Erhitzen nicht so gewaltig wie das Ni

Zur Gewinnung von Diazobenzolnitrat $C_6H_5—N\equiv N—NO_3$ kann
wie beim Sulfat direkt vom Anilin ausgehen, dieses in Alkohol lösen,
vorsichtig unter Kühlung mit konzentrierter Salpetersäure bis zur
Reaktion versetzen. Aber ebenso zweckmäfsig stellt man zuerst das A
nitrat dar, und arbeitet mit diesem in nahezu kaltgesättigter Lösung, die
durch Zusatz von wenigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesä
hat. Fügt man zu dieser Lösung unter Kühlung mit Eiswasser etwas
als die berechnete Menge Amylnitrit, so scheidet sich nach kurzer Z
eventuell auf Zusatz von ganz wenig Äther das Diazobenzolnitrat in schö
Nadeln ab. Durch Hinzufügen eines gleichen Volumens Äther kann
die Abscheidung zu einer fast quantitativen machen. Getrocknet explod
das so gewonnene Diazobenzolnitrat durch gelinden Schlag oder geringe
hitzen äufserst heftig.

Zur Gewinnung von Diazobenzolchlorid $C_6H_5N\equiv N—Cl$, das vor Kno
NAGEL niemand in fester Form in Händen gehabt hat, geht man entweder
einer kalt gesättigten Lösung des salzsauren Anilins aus, welche durch
zufügen einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure angesäuert wird, oder
löst das freie Amin in Alkohol, und leitet salzsaures Gas bis zur de
sauren Reaktion ein. Alsdann kühlt man die alkoholische Salzlösung
lichst auf + 5° ab und fügt die berechnete Menge Amylnitrit am b
portionsweise unter fortwährender Kühlung mit Eis hinzu. Bei der Ge
nung dieses Diazosalzes ist besonders umsichtige Kühlung erforderlich,
die Diazotierung des Anilinchlorids fast momentan vor sich geht, und
folgedessen die hierbei auftretende Wärmemenge beim Aufserachtlassen
auf Kühlung abzielenden Mafsnahmen eine plötzliche Temperatursteiger
und stürmische Stickstoffentwickelung hervorrufen kann, der man dann k
Herr zu werden vermag. Bei hinreichender Kühlung tritt jedoch fast
keine Gasentwickelung ein und nach kurzer Zeit setzen sich fast quantit
die Nadeln des Diazobenzolchlorids ab, wenn man wiederum zum Schlufs

n Äther hinzufügt. Das vollständig trockene Diazobenzol-
m Erhitzen schwache Verpuffung, und ist durch Schlag nur
ler Explosion zu bringen.

er z. B. festes p-Diazophenetoloxalat[1] dargestellt. Dazu
rässerte Oxalsäure in 20 g absolutem Alkohol gelöst und mit
ersetzt. Das Gemisch wird gut gekühlt, und 2 g p-Phenetidin
gelöst in 15 g absolutem Alkohol, allmählich unter Umrühren
dann läfst man bei Zimmertemperatur einige Zeit stehen,
eratur zum Schlufs auf ca. 30° und filtriert ab. Aus dem
iert nach Zusatz des dreifachen Volumens Äther das p-Diazo-
$_6H_4<^{O.C_2H_5}_{N=N.OOC-COOH}$ aus.
lat soll uns zur patentierten Methode KINZELBERGERS zur
barer Diazosalzlösungen und fester Diazosalze überleiten.

rmachung von Diazosalzlösungen soll man sich nämlich nach
s Zusatzes von Oxalsäure bedienen. So sind Diazoverbindungen
oazobenzol und Triamidoazobenzol (p-Amidochrysoidin) sowie
durch Umwandlung in die Oxalate einer bedeutenden Ver-
lich ihrer Haltbarkeit in wässeriger Lösung fähig. Solche
sich etwa 12 Stunden unverändert, während sie, ohne Oxal-
kaum 4 Stunden brauchbar bleiben. Man löst z. B. 5,3 Teile
n und 5,3 Teile Oxalsäure in 50 Teilen Wasser und 5,9 Volum-
vom spez. Gew. 1,2 in der Wärme, läfst auskühlen, giebt
zu und diazotiert mit 1,6 Teilen Nitrit.

Sulfosaure Diazosalze.

lie Natriumsalze fast aller Säuren in Wasser leicht lös-
ren wir im vorangehenden Kapitel, dafs namentlich die
iger Sulfosäuren hiervon Ausnahmen bilden. Dieses Ver-
sliche Salze zu bilden, zeigen auch manche Sulfosäuren mit

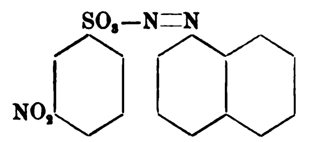
tte die vereinzelt gebliebene Beobachtung gemacht, dafs sich
benzolsulfinsaurem Natrium $C_6H_5-SO_2Na$ zu Diazobenzol-
finsaures Diazobenzol $C_6H_5N_2-SO_2-C_6H_5$ in fester Form
bei Verwendung von benzolsulfosaurem Natrium $C_6H_5-SO_3Na$
on die Reaktion. Erst 16 Jahre später hat dann BECKER[4]
, wenn man naphtalinsulfosaure Salze auf Diazochloride, und
am besten α-Naphtalinsulfosäure, wirken läfst, feste Tetrazo-
ns, Tolidins u. s. w. erhält, die getrocknet noch nach monate-
hren den Charakter von Diazoverbindungen zeigen, also un-
Die Bildungsgleichung der Körper ist z. B. folgende:

$$\begin{matrix} .Cl \\ .Cl \end{matrix} + \begin{matrix} C_{10}H_7.SO_3Na \\ C_{10}H_7.SO_3Na \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4.N_2.SO_3.C_{10}H_7 \\ | \\ C_6H_4.N_2.SO_3.C_{10}H_7 \end{matrix} + 2NaCl.$$

). — [2] *D. R.-P.* 93109. — [3] *B.* 10. 1533. — [4] *D. R.-P.* 81039.

Nach einigem Stehen wird filtriert und bei 40—50° ge-

tzen auf dem Platinblech schmelzen die Diazosalze der Nitro-
unter Zersetzung, blähen sich auf und verglimmen ebenfalls
g. Zu nitrobenzolsulfosaurem α-Diazonaphtalin



B. so, dafs 145 kg α-Naphtylamin mit 200 kg heifsem Wasser
worauf nach dem Schmelzen des Naphtylamins 100 kg 90pro-
lsäure und noch 200 kg Wasser zugefügt werden. Nach dem
t man mit 300 kg Eis, und diazotiert mit einer Lösung von
200 kg Wasser. Nach dem Diazotieren neutralisiert man dann
de, filtriert und fügt das Filtrat zu einer Lösung von 230 kg
saurem Natrium in 500 Liter Wasser. Die Fällung wird durch
lz vervollständigt, dann filtriert, und bei 40—50° getrocknet.

otieren in Gegenwart von überschüssiger Säure.

t man auch die Diazoverbindungen in eine haltbare versand-
uf Grund der Beobachtung gebracht, dafs in Gegenwart von
Mineralsäure, d. h. von mehr Säure als zur Diazotierung nötig
erbindungen eine solche Beständigkeit erhalten, dafs sie ohne
setzung anhaltend einer Temperatur bis ca. 45° ausgesetzt
gt bezw. zur Trockne gedampft werden können. Auch auf
oll man zu Diazoverbindungen in konzentrierter oder fester
, welche sehr beständig sind, und sich gut wieder in Wasser

erfüllt eine so zubereitete Lösung, frisch zur Farbstofffabrikation ver[illegible] vollständig ihren Zweck. Ein Aufbewahren derselben ist aber nicht [illegible] denn schon nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur stellt sich Abscheidung eines schmutzig gelben Niederschlages teilweise Zersetzung die bei erhöhter Temperatur schnell zunimmt.

Anders verhält sich aber die Diazolösung, wenn sie sofort nach d[illegible] bereitung mit einem gröfseren Überschufs von Säure — etwa 50 [illegible] theoretischen Menge — versetzt oder dieser Überschufs schon von vorn[illegible] bei der Diazotierung zugegeben wird.

Eine so bereitete Diazolösung zeigt nun nicht nur bei gewöh[illegible] sondern auch bei erhöhter Temperatur eine verhältnismäfsig lange Be[illegible] keit, welche ein Eindampfen derselben gestattet. Es werden z. B. [illegible] p-Nitranilin mit 7 kg Nitrit und 17 kg Schwefelsäure von 66° in m[illegible] konzentrierter wässeriger Lösung diazotiert. Die Diazolösung wird [illegible] und in einem Vakuumapparat aus Blei oder Kupfer zweckmäfsig bei [illegible] 45° nicht übersteigenden Temperatur eingeengt. Die Masse wird dann [illegible] weder, wenn die Konzentration bis Sirup- oder Teigform vorgeschritten [illegible] aus dem Apparat herausgenommen, und mit der gleichen Gewichtsmenge [illegible] wasserfreiem Natriumsulfat oder gebranntem Alaun vermischt, wodurch [illegible] Gestalt eines trockenen Pulvers erhalten wird, oder die Diazolösung wird [illegible] vornherein mit 50 kg Natrium- bezw. 50 kg Thonerdesulfat versetzt [illegible] damit zur Trockne verdampft. Statt der Schwefelsäure kann auch Salz[illegible] dienen oder können saure Salze wie Natriumbisulfat zugesetzt werden. S[illegible] Salze scheinen für die Beständigkeit der Diazolösungen besonders günstig [illegible] sein, heifst es bereits in diesem Patente.

Disulfosaure Diazosalze.

Es stellte sich bald heraus, dafs die mit α- oder β-Naphtalinmono[illegible] säure haltbar hergestellten Diazosalze nicht leicht genug wasserlöslich [illegible] um den Ansprüchen der Färber zu genügen. Im weiteren Verfolg [illegible] Verfahrens wurde nunmehr gefunden, dafs aber die Naphtalindisulfo[illegible] Säuren sind, welche den mit ihnen verbundenen Diazo- und Polyazo[illegible] neben gleichfalls grofser Beständigkeit auch zugleich reichliche Lösl[illegible] verschaffen und dafs somit ihre Salze die Vorbedingungen zu ihrer [illegible] gedehnten Anwendung bei der Darstellung der unlöslichen Azofarbstoffe [illegible] auf der Faser erfüllen.

Sie werden in der Weise dargestellt, dafs man zu dem feingepulv[illegible] trockenen naphtalindisulfosauren Natrium die äquivalente Menge eines Di[illegible] sulfats fügt, das in möglichst konzentrierter Lösung hergestellt wird, [illegible] welcher Lösung überschüssige Säure vorher mit Kreide entfernt ist. [illegible] Bildung des gewünschten Salzes erfolgt durch doppelte Umsetzung und [illegible] daran zu erkennen, dafs das anfangs dünnflüssige Gemisch beim Rühren [illegible] einiger Zeit zu einem dicken Brei erstarrt. Dieser Brei wird als Ganzes [illegible] 35—40° auf flachen offenen Gefäfsen oder im Vakuumschrank getrock[illegible] und die getrocknete Masse gepulvert. Für das Verfahren kann man [illegible]

[1] *D. R.-P.* 94280.

osaures Natrium verwenden, wie man es durch entsprechende **beitung** von 20 kg Naphtalin, die mit 90 kg Schwefelsäuremono- **tunden** in einem emaillierten Kessel mit Rührwerk auf 160° er- **erhält.**

erfährt also z. B. so: 280 kg p-Nitranilin werden mit einer Lösung **g Nitrit** in 200 Liter Wasser angeteigt und langsam in eine **ler** nötigen Menge Schwefelsäure von 100% und 1000 kg Eis **Die** erhaltene Diazolösung wird mit 80 kg Kreide abgestumpft, **lem** Filtrieren zu 350 kg naphtalindisulfosaurem Natrium zugefügt. **h wird** nach einigem Rühren sehr dickflüssig. Der erhaltene Brei **'slich** bei 35—40° getrocknet und der Rückstand gepulvert. Da **aphtalindisulfosaure** Natrium aus einem Gemisch der Natriumsalze **und** β_1-β_4-Disulfosäure besteht, hat man alsdann ein Gemisch **wei** Diazosalze

SO_3—N≡N, N≡N—O_3S, NO_2, NO_2

N≡N—O_3S, SO_3—N≡N, NO_2, NO_2

gen soll der Brei, welchen man erhält, wenn 226 kg o-Amidoazo- 110 kg Schwefelsäure, 800 kg Wasser und Eis und 75 kg Nitrit werden, und man 180 kg naphtalindisulfosaures Natrium hinzufügt, r behandelt und im Vakuumschrank getrocknet werden.

diese Klasse von Diazosalzen verglimmt auf dem Platinblech ohne g.

Diazotripelsalze.

anz anderer Art kann man auf folgende Weise zu festen Diazo- gen kommen, nämlich in Form komplizierter Doppelsalze.

rend die diazotierten Amidoazo- und Diamidoazokörper im stande Chlorzink krystallisierfähige Doppelsalze zu geben, sind diese bei hen oder substituierten Aminen z. B. beim p-Nitranilin nicht zu Ihre Diazokörper geben mit Zinkchlorid keine isolierbaren Ver-

Verwendung von Zinnchlorid gelingt es zwar, krystallinische Ver- zu gewinnen, diese sind aber nur durch einen sehr großen Über- Salzsäure zur Abscheidung zu bringen. Auf diesem Wege hat

übrigens schon GRIESS[1] die Zinnchloridverbindung des Diazobenzols d
gestellt.

Auch die dem Nitranilin entsprechende Zinnverbindung läfst sich
erhalten, aber ihr hoher Zinngehalt macht sie für Färberei- und Druck
zwecke unbrauchbar. Es wurde nun gefunden,[2] dafs man praktisch verwe
bare sehr haltbare Doppelverbindungen in fester Form erhält, wenn man e
Teil des Zinns durch ein anderes Metall wie Zink ersetzt, und die Fäll
der Doppelverbindung aus neutraler oder blofs schwach saurer Lösung v
nimmt. Man kann zu diesem Zwecke die Lösung des Diazokörpers mit d
sauren Salze des einen Metalles mischen, und hierauf die berechnete Ma
des zweiten Metalles in Form von Hydroxyd, Karbonat u. s. w. zufü
Oder man fügt Zinn und Zink als saure Salze zu, und stumpft dann
Säureüberschufs durch ein geeignetes Alkali wie Kreide oder Natriumbikarbo
ab. In dem Mafse, wie sich hierbei der Säuregehalt der Lösung verring
scheidet sich eine Doppelverbindung des Diazokörpers mit den beiden Metal
aus, welche abfiltriert, und ihrerseits durch Zusatz von Säure oder sau
Salzen wieder leichter löslich gemacht werden kann.

Die Ausführung des Verfahrens ist danach folgende: 140 g p-Nitrani
werden in möglichst konzentrierter Lösung diazotiert mit 75 g Natriumni
220 ccm Salzsäure von 22° B. und können gefällt werden: 1. mit 112 c
Zinntetrachlorid von 50° B. durch Einrühren von 125 g Zinkkarbonat; 2. m
95 g Zinksulfat durch Zusatz einer konzentrierten Lösung von 70 g s
saurem Natrium; 3. mit 112 ccm Zinntetrachlorid und 95 g Zinksulfat o
der äquivalenten Menge Chlorzink und Einrühren von 80 g Natriumbikarbo
4. mit 112 ccm Zinntetrachlorid und folgendes Einrühren von 750 g Th
erdehydrat. Denn in diesen Doppelsalzen kann die Thonerde dieselbe R
wie das Zink spielen, was zu erwähnen nicht unterlassen werden soll.

Diazotieren mit in konzentrierter Schwefelsäure gelöstem salpetrigsaurem Gas.

Allen nach den bisher mitgeteilten Methoden dargestellten festen Di
verbindungen sollen Mifsstände bei ihrem technischen Verbrauch anhaf
Teils sind sie nur in Pastenform erhältlich, teils enthalten sie störende I
mengungen wie Chlorzink. Durchweg sind sie nicht klar löslich, so d
verlustbringende Filtrationen erforderlich werden. Und das alles w
durch folgendes einfache Verfahren[3] vermieden. Danach diazotiert man
Basen in Lösung von konzentrierter Schwefelsäure mit gasförmiger salpetri
Säure und fügt nach vollendeter Diazotierung ein der angewandten Ma
Schwefelsäure äquivalentes Quantum von neutralen Sulfaten, z. B. calcinie
Glaubersalz hinzu, so dafs ein festes Gemenge von schwefelsaurer Diazoverl
dung mit Bisulfaten entsteht. So wird in 80 kg Schwefelsäure ein Strom s
petrige Säure so lange eingeleitet, bis 10 kg der letzteren absorbiert s
Man trägt dann allmählich 30 kg p-Nitranilin unter Kühlung von aufsen
Zu der klaren und farblosen Lösung der Diazoverbindung fügt man hier

[1] *B.* 18. 965. — [2] *D. R.-P.* 94495. — [3] *D. R.-P.* 97983.

ɪɪɪɪɪɛɪɪ wɪɪu sɪɛɪɪ wvɪɪɪ ɑuɛɪɪ ɒɑɪu ɪɪɪ uɛɪɪ v vɪɪɑʊsɑɑɪɪɪɪɪɛɪɪɪ uɛɪ
ɪhen Laboratorien finden und das Arbeiten erleichtern helfen.

Diazotieren aliphatischer Amidoverbindungen.

l die Gewinnung aromatischer Diazokörper aus den Salzen der
ungen, wie wir sahen, keine Schwierigkeiten mehr bereitet, hat
it Diazoverbindungen aliphatischer Verbindungen überhaupt nicht
vermocht. Führten wir doch schon Seite 500 an, dafs PIRIA,
ie salpetrige Säure als Reagens gegenüber Amidokörpern be-
m Wege sogleich von der Amidobernsteinsäure (Asparaginsäure)
teinsäure (Äpfelsäure) kam. Das Zwischenprodukt, welches ent-
wenn sich in dieser Beziehung aromatische und aliphatische
ı verhielten, ist also nicht greifbar, sondern er erhielt an Stelle
ger Körper sogleich die Oxyverbindung.

t sich im Laufe der Zeit herausgestellt, dafs auch die Diazo-
der Amidoessigsäure $CH_2<{NH_2 \atop COOH}$ gelingt, wenn man das gar
: Wasserstoffatom des Hydroxyls in ihrer Karboxylgruppe fest-
an als Ausgangsmaterial für das Diazotieren nicht eine Lösung
ı Amidoessigsäure selbst, sondern z. B. ihres salzsauren Äthylesters

$$CH_2<{NH_2.HCl \atop COOH} \qquad\qquad CH_2<{NH_2.HCl \atop COO.C_2H_5}$$

en hier eines der markantesten Beispiele für unsere Ansicht
18), dafs man Reaktionen, die an und für sich sehr wohl denkbar
t gewissen Körpern versagen, falls diese Materialien Hydroxyle
uppen u. s. w., kurz Gruppen mit leicht beweglichen Wasserstoff-
lten, nach Blockierung der leicht beweglichen Wasserstoffatome
oll. Diese Art der Wiederholung wird dann oft von Erfolg
. Wie viele mögen im Laufe von wohl 30 Jahren nach Auf-
Diazotierung aromatischer Amine salpetrige Säure unter allen
dingungen auf Salze der Amidoessigsäure, weil ihr Hydroxyl nicht
, erfolglos haben wirken lassen, denn der Reiz, aliphatische
zu gewinnen, mufs doch in dieser ganzen Zeit ein sehr grofser

zotierbarkeit des Esters hat erst CURTIUS aufgefunden. Nicht
eibe, dafs die Konstitution solcher aliphatischer Diazokörper von
atischen Reihe abweicht, denn sie leiten sich von den Kohlen-
durch Ersatz von zwei an einem Kohlenstoffatom sitzenden
men durch die Gruppe —N=N— ab.

ier bieten die Produkte, in welche solche Diazoverbindungen
verden können, mehr Interesse als diese an sich. Kam doch



CURTIUS auf diesem Wege zum Diamin $H_2N—NH_2$ und zur

wasserstoffsäure $\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!N—H$.

Gelänge es nur ebenso leicht, aliphatische wie aromatische N darzustellen, die dann zu Amidokörpern zu reduzieren wären, so wür die Diazokörper der Fettreihe mehr in Betracht kommen, als jetzt ist. Im grofsen ganzen ist ja die Einwirkung von Silbernitrit auf sierte Kohlenwasserstoffe, die neben Salpetrigsäureestern diese N liefert, noch nicht viel untersucht. Für Reduktionsverfahren kä wohl auch die Isonitrosoverbindungen als Ausgangsmaterial in Weiter vermag man doch aber auch direkt aliphatische Amine da indem man Halogene im aliphatischen Ausgangsmaterial leicht Cyangruppe ersetzen, und durch deren Reduktion in absolut alk Lösung mittels Natrium Amidogruppen erhalten kann. Andere Metl nutzen als Zwischenstufe Oxime, Hydrazone oder das Phtalimidkali auch die leichte Aufspaltbarkeit von Piperidinderivaten zu geradkettige aldehyden (siehe bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd) komm tracht u. s. w. Kurzum, es giebt so manches Verfahren, das dem und unbequemsten von allen, der Einwirkung von Ammoniak au Kohlenwasserstoffe überlegen ist.

CURTIUS[1] hat also zuerst gezeigt, dafs man durch Diazotieren w aliphatischer Amidosäuren zu Diazoverbindungen der Fettreihe komm

Den Diazoessigester stellt er z. B. so dar, dafs er 50 g auf dem bade von überschüssiger Salzsäure befreites Amidoessigsäureesterch $CH_2<^{NH_2.HCl}_{COO.C_2H_5}$ in einem Scheidetrichter von 1 Liter Inhalt in wenig Wasser auflöst, wobei Abkühlung bis unter 0° eintritt, und Flüssigkeit 25 g Natriumnitrit ebenfalls in konzentrierter wässerige setzt. Wenn die Substanzen rein waren, tritt keine Ausscheidung vo essigester ein; sobald man aber tropfenweise verdünnte Schwefelsäu fügt, beginnt die Flüssigkeit sich unter allmählicher Temperaturerhö trüben. Auf der Oberfläche der anfangs milchig scheinenden Lösung sich gelbe Öltröpfchen, die schliefslich eine ölige Schicht bilden. Es vorzuziehen, die milchige Trübung alsbald mit Äther auszuschüttel ätherische Auszug wird abgehoben, wiederum Schwefelsäure zugegeben ausgeäthert und so fort, solange noch eine Trübung wahrgenommen kann. Aus der ätherischen Lösung wird dann der Diazoessigester

$$C\begin{matrix} /N \\ <^{N}_{H} \\ \backslash COO.C_2H_5 \end{matrix}$$

gewonnen, wobei wegen seiner explosiven Eigenschaften durchaus V geboten ist.

[1] *J. pr. Ch.* 2. 38. 401.

n ihm als Methylierungsmittel im Kapitel „Estergewinnung“ beim
lfat wieder begegnen.)

ehen, die Umsetzung ist eine ziemlich komplizierte und kann kaum
methode von allgemeiner Anwendbarkeit angesehen werden, wie
aupt die Darstellung der aliphatischen Diazokörper eine weit
als die der aromatischen ist.

iazotierbarkeit des Amidoguanidins hat THIELE[2] aufgefunden. Er
n Molekül Amidoguanidinnitrat

$$C\begin{cases} NH_2 \\ NH \\ NH-NH_2.HNO_3 \end{cases} + HNO_2 = C\begin{cases} NH_2 \\ NH \\ NH-N=N.NO_3 \end{cases} + 2H_2O$$

fünffach normaler Salpetersäure, und liefs in das Gemisch fünf-
les Natriumnitrit einlaufen, bis alles Amidoguanidin umgewandelt
m Auftreten freier salpetriger Säure zu bemerken ist. Die Tem-
lt man durch Kühlen mit Wasser auf ca. 40°, aber nicht höher,
Amidoguanidinnitrat rasch in Lösung geht. Eine Zersetzung des
ist dabei nicht zu fürchten. Die Flüssigkeit läfst man entweder
rdunsten, oder dampft sie bei 70° in der Luftleere ein. Hierauf
ol aus dem Rückstande das Diazonitrat aus. Diazotiert man statt
urer in essigsaurer Lösung, so erhält man die Diazoverbindung nicht.
leiche Verfahren wird im Patent[3] folgender Art beschrieben. Man
las Amidoguanidin in Form eines seiner mineralsauren Salze mittels
Säure, und zwar so: 1 Mol. Amidoguanidin wird fest oder in
t so viel einer verdünnten Mineralsäure, z. B. Salpetersäure, ver-
ein Äquivalent freier Mineralsäure in der Flüssigkeit vorhanden
se läfst man die Lösung von 1 Mol. Nitrit, z. B. Natriumnitrit,
während man die Temperatur des Gemisches unter 45° hält, damit
tzung der entstehenden Diazoverbindung eintritt. Bei Anwendung
ersäure erhält man so durch Eindunsten und Umkrystallisieren des
s aus heifsem Alkohol das Diazoguanidinnitrat $CH_4N_4-N=N.NO_3$

Diazoäthansulfosäure S. 506.
Diazobenzilsulfosäure S. 503.
Diazobenzoesäure S. 501.
Diazobenzolchlorid S. 497. 514. 506.
Diazobenzoldisulfosäure S. 502.
Diazobenzolnitrat S. 501. 514.
Diazobenzolsulfat S. 513.
Diazodinitrophenol S. 507.
Diazoessigester S. 522.
Diazoguanidinnitrat S. 523.
Diazomethan S. 523.
Diazonitroamidobenzol S. 508.
Diazophenetoloxalat S. 515.
Diazophenol S. 502. 513.
Diazopyridinsulfat S. 505.
Diazothiodiäthylanilin S. 504.
Diazotoluol S. 505.
Diazotoluolsulfosäure S. 503.
Diazozimtsäure S. 504.
Dinitrodiazobenzol S. 501.
Dioxyaceton S. 501.
Hexabromdiazoamidobenzol S. 498.
Naphtalindisulfosaures Nitrodiazobenzol S. 518.
Naphtalinsulfosaures Nitrodiazobenzol S. 515.
Naphtalinsulfosaures Tetrazoditolyl S. 516.
Naphtylendiamin S. 509.
Nitranilin S. 518.
Nitrobenzolsulfosaures [illegible]
azonaphtalin S. 5[illegible]
Nitrodiazobenzolsulf[illegible]
S. 516.
Nitrodiazobenzolim[illegible]
chlorhydrat S. 5[illegible]
Oxyamidodiphenyl [illegible]
Oxydiphenyl S. 499.
Phenyläther S. 499.
Phenylendiamin S. [illegible]
Tetrazodiphenylnitr[illegible] S. 502.
Tetrazostilbenchlorid S. 504.
Thiophenol S. 496.
Toluylendiamin S. [illegible]
Triamidoazobenzol [illegible]
Tribromdiazobenzol [illegible]

Estergewinnung und Ätherifizierung der Pheno[illegible]

Allgemeinverhalten der Ester.
Estergewinnung aus Säure und Alkohol.
" " *Säureanhydrid und Alkohol oder Alkoholat.*
" " *Säurechlorid und Alkohol oder Alkoholat.*
" *mittels wasserentziehender Mittel.*
Umsetzung von Salzen mit halogenisierten Kohlenwasserstoffen, ätherschwef[illegible]
Salzen, Ätherphosphorsäure und Dimethylsulfat.
Ester anorganischer Säuren.
Schlufsbemerkungen.

Der Name Ester ist von GMELIN[1] eingeführt worden. Er [illegible] darunter die Klasse von Verbindungen, welche man sich als aus einer [illegible] und einem Alkohol unter Austritt von Wasser entstanden zu denken [illegible] So liefern Ameisensäure und Methylalkohol den Ameisensäuremethyles[illegible]

$$H-COOH + CH_3-OH = H-COO-CH_3 + H_2O.$$

Sehr bedauerlich ist, dafs, obgleich doch damit auf das beste fest[illegible] ist, was wir unter einem Ester zu verstehen haben, dennoch viele dies[illegible] bindungen Äther nennen. Wenn man aber daran festhält, dafs Äth[illegible] Oxyde von Alkoholradikalen sind, so ist doch hier ein einfacher We[illegible] geben, um in der Nomenklatur wenigstens auf diesem Gebiete Or[illegible] zu halten.

In nur verhältnismäfsig wenigen Fällen genügt das einfache Erhitzen [illegible] Säure mit einem Alkohol, um den Wasseraustritt herbeizuführen und [illegible]

[1] *Handbuch der Chemie*, Band IV, Seite 16.

zu vereinigen. Im allgemeinen mufs man Mittel anwenden, die
eraustritt unterstützen. Als solche kommen besonders Salzsäure,
e und Phosphoroxychlorid in Betracht.

erzielt man hier wie auf so vielen Gebieten des organisch-
Arbeitens glänzende Erfolge, wenn man die Reaktion so abändert,
ch unlösliche Salze statt Wasser bilden läfst. Um nun an Stelle
ein solches zu erhalten, benutzt man statt der freien Säuren ihr
Bleisalz und läfst auf dieses statt der Alkohole den entsprechen-
n Kohlenwasserstoff wirken, also z. B. auf ameisensaures Silber
eagieren.

$$H{-}COOAg + CH_3.J = H{-}COO{-}CH_3 + AgJ.$$

man statt der Silber- oder Bleisalze Kaliumsalze u. s. w. ver-
d wir werden sehen, dafs die Wahl des Salzes durchaus nicht
hgültig ist. Ebenso kann man das Halogenalkyl durch äther-
e Salze und Dimethylsulfat ersetzen.

lerer Weise gelangt man dadurch zum Ziel, dafs man statt der
Chlorid derselben verwendet, also z. B. Acetylchlorid mit Methyl-
ummen giebt

$$CH_3{-}COCl + CH_3{-}OH = CH_3{-}COO{-}CH_3 + HCl.$$

Reaktionsfähigkeit der Chloride erleichtert diese Reaktion sehr.
steht also nebenbei salzsaures Gas. Noch vollkommener wird aber
ler Erfolg, wenn man sich ein Salz an Stelle des gasförmigen
len läfst, was man erreicht, indem man statt der Alkohole deren
. B. Natriummethylat verwendet.

$$CH_3{-}COCl + CH_3{-}ONa = CH_3{-}COO{-}CH_3 + NaCl.$$

r auch vom theoretischen Standpunkte aus den aller-
folg versprechenden Weise wird sich aber diese Reaktion
, wenn man der entstehenden Salzsäure sogleich in statu nas-
lkali bietet, mit dem sie sich verbinden kann, so dafs das Be-
Säure, sich mit Alkali zu verbinden, zur Absicht der beiden
Ester zusammenzutreten sich geradezu hinzuaddiert. Das hierfür
Alkali ist, wie wir vom „Acylieren" her wissen, das Pyridin,
später nochmals zurückkommen. Im Kapitel „Acylieren" finden
lie ganze weitere Ausgestaltung dieses Verfahrens für die Ester-

die Gewinnung von Estern anorganischer Säuren werden wir in
ziehen haben u. s. w., deren aufserordentliche Wichtigkeit z. B.
r Borsäureester von Anthrachinonderivaten erst ganz neuerdings
den ist.

genden wollen wir nun zuerst als einfachsten Fall die Gewinnung
aus Säuren und Alkoholen unter Wasseraustritt bei alleinigem
r Wärme betrachten. Daran schliefst sich das Verhalten der
ride und Säurechloride gegen Alkohole und die Verwendung der
Form von Metallalkoholaten, als welches wohl hauptsächlich
holat, aber auch vielleicht Magnesiumalkoholat (siehe Seite 474)

in Betracht kommt. Bei den Säurechloriden müssen auch die Sulfon
chloride wegen ihres besonderen Verhaltens besprochen werden.

Sodann gehen wir zur Darstellung von Estern aus Säure und Al
in Gegenwart wasserentziehender Mittel über. Von ihnen sind die wicht
für aliphatische Alkohole Salzsäure und Schwefelsäure, für Phenole Phos
oxychlorid. Dem Alphabet nach geordnet haben folgende wasserentzi
bezw. salzsäureentziehende Mittel für die Estergewinnung Verwendung gef

Kaliumbisulfat.
Phosgengas.
Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure nebst aromatischen
säuren, schweflige Säure.
Thionylchlorid.
Pyridin.

Hieran soll sich die so wichtige Umsetzung organischsaurer Sal
halogenisierten Kohlenwasserstoffen, Dimethylsulfat und ätherschwefel
Salzen schliefsen und den Schlufs die Darstellung von Estern anorga
Säuren bilden.

Es sei darauf aufmerksam gemacht, dafs es kaum eine zweite Ge
heit in der ganzen chemischen Litteratur geben wird, sich zu überz
auf wie verschiedene Art ein bestimmter Zweck, also hier das Esterifi
erreicht werden kann. Die Herstellung des technisch so wertvollen Ph
esters der Salicylsäure, welcher den Namen Salol erhalten hat, hat nä
um sich von den bereits patentierten Verfahren unabhängig zu machen
Ausarbeitung einer erstaunlichen Anzahl von Methoden zu seiner Herst
veranlafst, die wir im folgenden finden.

Allgemeinverhalten der Ester.

Hinsichtlich des Allgemeinverhaltens der Ester ist zu bemerken,
sie meist recht beständige destillierbare Flüssigkeiten sind. Ausnahmen hi
sind selten. So spaltet sich der Benzoesäureisopropylester nach LINNE
bei der Destillation völlig in Benzoesäure und Propylen, und dieses Ver
kann geradezu zur Erkennung von Isopropylalkohol dienen. ANSCHÜT
BENNERT[2] teilen mit, dafs der Linksäpfelsäuredimethylester bei der De
tion unter gewöhnlichem Druck quantitativ in Fumarsäuremethylester
Wasser zerfällt. Weiter beobachteten sie,[3] dafs die Zimmtsäureeste
Phenole bei der Destillation in den zugehörigen Kohlenwasserstoff und Ko
säure zerfallen. Aufserdem fanden ANSCHÜTZ und SELDEN,[4] dafs der β-B
zimtsäureester bei 11 mm Druck unverändert übergeht, sich aber bei
Destillation unter gewöhnlichem Druck zu α-Bromzimtsäureester umlage

Manche Ester, wie der $\triangle^{1,5}$ Dihydroterephtalsäuredimethylester,[5]
harzen in kürzester Zeit bei Luftzutritt.

[1] *Ann.* 161. 15. — [2] *Ann.* 254. 164. — [3] *B.* 18. 1945. — [4] *B.* 20. 18
[5] *Ann.* 258. 18.

erbade sehr langsam unter 10—15 mm Druck. Zuerst geht
enge Wasser über, dann der Brenztraubensäureamylester, so
Rückstand bleibt, und man gewinnt 99 % der theoretischen
ses günstige Ergebnis kann wohl in folgender Weise erklärt
iglich schreitet die Esterbildung bis zu der durch das sich
r gegebenen Grenze fort. Wird dann das Wasser abdestilliert,
Säure und Alkohol unter den günstigen Bedingungen für eine
gung, und weil hier das entstehende Wasser fortdauernd ent-
et die vollständige Esterifikation statt. Es ließe sich denken,
hren bei vielen höher als Wasser siedenden Estern mit Erfolg
Vielleicht wäre es angebracht, in den Rückflußkühler ein
r einzuschalten, oder in die Flüssigkeit trockenes Natrium-
en, welche das sich bildende Wasser schon beim anfäng-
unter Rückfluß fortnehmen würden, was jedenfalls die Re-
igen muß. Sicher verdient das Verfahren weiter verfolgt zu

luß hieran hat RÖHMER[2] den Furalbrenztraubensäureäthylester
:CH—CO—COO—C_2H_5 so dargestellt, daß er äquimolekulare
ıralbrenztraubensäure mit absolutem Alkohol im Einschmelzrohr
100° erhitzte, wobei wir annehmen müssen, daß der absolute
ch das wasserentziehende Mittel war. Ausschütteln der mit
ten Flüssigkeit mit Äther liefert den gut krystallisierbaren
Ausbeute nicht angegeben ist, aber wohl bei einem Überschuß
Alkohol besser sein würde.
t SALKOWSKI[3] gefunden, daß eine allgemeine Eigenschaft der
midosäuren in Form ihrer Chlorhydrate ist, sich durch allei-
mit dem Alkohol esterifizieren zu lassen. Kocht man z. B.
t der p-Amidophenylessigsäure mit dem Alkohol

$$\begin{matrix} H_2.HCl \\ H_2\text{—}COOH \end{matrix} + CH_3.OH = C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2.HCl \\ CH_2\text{—}COO.CH_3 \end{matrix} + H_2O,$$

sprechenden Ester verwandelt werden. Die Stellung der Amidogru
kohlenstoffhaltigen Seitenkette ist hierbei ohne bemerkbaren Einfluſs.

Siehe aber auch weiterhin die Gewinnung der Ester von Amid
unter Zuhilfenahme von salzsaurem Gas.

Nach ERLENMEYER[1] kommt man zum Oxalsäuredimethylester C_2O
so, daſs man bei 100° getrocknete Oxalsäure in kochendem H
löst, und dann abkühlt, worauf der Ester auskrystallisiert. Und die
Darstellung des Oxalsäurediäthylesters ist nach FRANKLAND und
folgende. 3 Teile bei 100° entwässerte Oxalsäure werden mit 2 Teilen
lutem Alkohol im Ölbade allmählich auf 100° erhitzt. Hierauf leite
unter langsamer Steigerung der Temperatur auf 125—130° noch 2 Teile
luten Alkohol gasförmig auf den Boden der Retorte. Bei nachheriger
tionierter Destillation geht der reine Ester von 182—186° über.

Auch BERTHELOT[2] giebt an, daſs man durch Erhitzen von Stear
mit Cetylalkohol den Stearinsäurecetylester erhält, welchen er durch
krystallisieren als Äther reinigte.

Zweibasische Säuren können auf diesem Wege saure Ester liefern
erhält man nach GUÉRIN[3] den Weinsäuremonoäthylester (Äthylwei

$$\begin{array}{l} CH.OH—COO.C_2H_5 \\ | \\ CH.OH—COOH \end{array}$$

so, daſs man Weinsäure in kochendem absolute
kohol löst, und die Lösung hernach in einer Retorte bei 60—70°
verdunsten läſst. Hierauf giebt man Wasser zu, wodurch der saure wei
Äthylester allmählich auskrystallisiert.

Daſs sich manche Säuren schon beim Umkrystallisieren aus Alkoh
beim kurzen Kochen mit ihm, teilweise verestern, haben wir bei
Kapitel „Krystallisieren“, Seite 114, erfahren.

Estergewinnung aus Säureanhydriden und Alkohol oder Alkoh

Das hervorragende Interesse an dieser Art der Esterifizierung
darauf, daſs sie den bei weitem bequemsten Weg abgiebt, um von
anhydriden zweibasischer Säuren ausgehend, zu ihren sauren Estern (
säuren) zu gelangen.

Für die Anhydride einbasischer Säuren gilt die Reaktion ebenfalls
erhält also durch Kochen von Essigsäureanhydrid mit Methylalkohol z.
Essigsäuremethylester

$$\begin{array}{l} CH_3—CO \\ CH_3—CO \end{array}\!\!>O + CH_3.OH = CH_3—COO.CH_3 + CH_3.COOH.$$

Wir haben diese Reaktion bereits ausführlich als „Acetylierungsm
kennen gelernt (siehe Seite 228). Wir wissen auch von dorther schon
ein Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat sie auſserordentlich günst
einfluſst. Damit kommen wir andererseits auch schon in das Gebi
Kondensation (siehe dort beim Natriumacetat). Hier sei daher nur di
esterung des Furfuralkohols auf diesem Wege angegeben. Nach Wiss

[1] *J. B.* 1874. 572. — [2] *J. B.* 1858. 419. — [3] *Ann.* 22. 252.

ıält man wohl den Essigsäurefurfurylester, wenn man den Al-
ıigsäureanhydrid kocht, doch ist die Ausbeute besser, wenn man
ılkohol mit 12 g Essigsäureanhydrid und 10 g wasserfreiem
; erhitzt. Bei der Empfindlichkeit dieses Alkohols gegenüber
ȝ ihn verharzt, kann er durch ihr Einleiten in seine Lösung in
haupt nicht gewonnen werden.

EINTZ[2] verfuhr so, daſs er Bernsteinsäureanhydrid einige Stunden
ı Alkohol kochte, die Flüssigkeit mit Kaliumkarbonat neutrali-
lann das Kaliumsalz des sauren Esters $C_2H_4<^{COO.C_2H_5}_{COOK}$ mit
ıd. Doch wollte die Fällung nicht erstarren.

reulich klingt diese Angabe also nicht gerade, aber ihre sinn-
ıderung hat ein Menschenalter (34 Jahre) später zu einer tadel-
ungsmethode für saure Ester geführt. Statt das Anhydrid der
Säure durch Kochen mit dem Alkohol als solchen in den sauren
emlich unbestimmte, weil zur Bildung von Nebenprodukten sehr
schenstufe zwischen der Säure und dem Neutralester, überführen
rd Natriumalkoholat benutzt, wodurch sich sogleich das Natrium-
rsäure bilden muſs, in welchem nun das bewegliche Hydroxyl
Karboxylgruppe von vornherein festgelegt ist. Sehen wir uns
beiden Gleichungen zur Herstellung des sauren Bernsteinsäure-
thylbernsteinsäure) an:

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>O + C_2H_5.OH = \begin{matrix} CH_2-COO.C_2H_5 \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>O + C_2H_5.ONa = \begin{matrix} CH_2-COO.C_2H_5 \\ | \\ CH_2-COONa \end{matrix}$$

ıue Methode ist von BRÜHL[3] angegeben worden, als er sich mit
ıdlichen Kampfersäure beschäftigte, welche zweibasisch ist. Dazu
diese zwei Reihen isomerer saurer Ester bildet. Die als Ortho-
ı bezeichneten entstehen durch hälftige Esterifikation der Kampfer-
ıd die Allo-Verbindungen durch hälftige Verseifung des Neutral-
n werden. Die Methoden für das letztere Verfahren finden wir
Verseifung. Bei der auch in Betracht kommenden Esterifikation
ıäure in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure entstehen
ǝ von neutralen oder sauren Orthoestern, und die Trennung der-
die Reingewinnung der letzteren ist immerhin eine ziemlich zeit-
ıration. Da fand denn BRÜHL sein Verfahren, welches die direkte
ıg dieser Orthoester in kurzer Zeit und in beliebigen Quantitäten
ıs besonders wichtige daran für uns ist, worauf BRÜHL sogleich
s die Methode ganz allgemein zur Gewinnung saurer Ester von
en anwendbar ist. Auch wird sie nach ihm voraussichtlich bei
ähnlicher Konstitution wie die Kampfersäure stets zu den Estern
ıe führen. Wird also das Anhydrid der Kampfersäure unter ge-
ingungen mit Natriumalkoholat zusammengebracht, so entsteht

72. 303. — [2] *Poggend. Ann.* 108. 82 (1859). — [3] *B.* 26. 284 u. 1097.

direkt das Natriumsalz des sauren Esters. Von der isomeren Alloverbi bildet sich keine Spur, und ebensowenig entsteht Neutralester. Die Rea vollzieht sich somit nach der Gleichung:

$$C_8H_{14}<\overset{(0)}{CO}_{\underset{(al)}{CO}}>O + CH_3.ONa = C_8H_{14}<\overset{(0)}{CO}-OCH_3_{COO.Na}.$$

Zur Darstellung des Natriumsalzes des o-Methylesters und o-Äthy wurden 15 g Kampfersäureanhydrid in ca. 50 ccm absolutem Methyla gelöst, und die einem Atom Natrium entsprechende Menge Metall z rasch eingetragen. Es resultiert eine klare farblose Flüssigkeit, welche dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols das Natriumsalz des Esters als zerfliefsliche, in Wasser ohne Rückstand lösliche Masse zurü Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wird mit Benzin ausgeschüttel aus dem Extrakt krystallisiert hernach der Methylester aus. Äthyla liefert den nicht krystallisierenden Äthylester nach der gleichen Metho

Auf demselben Wege stellte auch AUWERS[1] z. B. den sauren Est Tetramethylbernsteinsäure so dar, dafs ein Molekül

$$\begin{matrix}(CH_3)_2.C-CO\\ |\\ (CH_3)_2.C-CO\end{matrix}>O + CH_3.ONa = \begin{matrix}(CH_3)_2.C-COO.CH_3\\ |\\ (CH_3)_2.C-COONa\end{matrix}$$

des Anhydrids der Säure in einer methylalkoholischen Lösung eines Natrium auflöste. Die Lösung wird zur Trockne gedampft, das rückst Natriumsalz des sauren Esters in Wasser gelöst und angesäuert. I scheidet sich ein Öl ab, das bald zu Krystallen des sauren Esters e Ausbeute fast quantitativ. Der auf dem gleichen Wege dargestellte Äthylester erwies sich als ein nicht erstarrendes Öl, das auch in der leere nicht unzersetzt flüchtig ist.

Estergewinnung aus Säurechloriden und Alkohol oder Alkohol

Die Leichtigkeit, mit welcher Säurechloride zur Esterbildung neig uns vom Kapitel „Acylieren" her ausführlich bekannt. Dort habe gesehen, mit welcher Bequemlichkeit speziell Benzoylchlorid zur Bildun Benzoesäureestern verwendbar ist, deren grofses Krystallisationsvermöge nach ausgenutzt wird. Vom Benzoylchlorid haben übrigens LIEBIG WÖHLER[2] als erstem Säurechlorid konstatiert, dafs es mit Alkoholen bildet.

Nach Art des Benzoylchlorids wirken nun alle möglichen Säured auf Alkohole. Dasjenige, was die Methode besonders brauchbar ersc läfst, ist, dafs für sie die meist recht umständliche Reindarstellung d treffenden Säurechloride nicht nötig ist, sondern dafs man an ihrer ein Gemisch der zu veresternden Säure mit Phosphorpentachlorid, Pho trichlorid, oder ihres Alkalisalzes mit Phosphoroxychlorid ohne weite den Alkohol wirken lassen kann. Erfahrungsgemäfs giebt doch die I

---

[1] *Ann.* 292. 180. — [2] *Ann.* 3. 249.

Säurechloride gute Ausbeuten, was hier, wo diese nicht erst einer
chen Reinigung unterworfen werden, sich bis zum quantitativen
ügern wird, und weiter verläuft auch die Einwirkung des Säurechlorids
Alkohol recht günstig, so daſs als Schluſsergebnis eine sehr zu-
llende Esterausbeute zu erwarten ist.
; man noch einen Schritt weiter und verwendet statt des Alkohols
nols ihr Alkoholat oder Phenolat, damit die Reaktion an Stelle von
Chlornatrium als Nebenprodukt liefert, so werden die Ausbeuten
t vorzügliche werden. Diese Methode eignet sich nämlich für die
ng von eigentlichen Estern ebensogut wie für Phenolester und die
ı Alkoholen noch komplizierterer Konstitution.
: muſs man also noch, um das Auftreten freier Salzsäure zu ver-
den Alkohol in sein Alkoholat verwandeln. Aber diese Nebenarbeit
n vermeiden, wenn man das Säurechlorid auf den in Pyridin gelösten
wirken läſst, wie wir Seite 224 besprachen. Diese letztere Methode
so mit solcher Leichtigkeit Ester, daſs wir ihre Beschreibung unter
lierungsmethoden" finden. Wenn sie infolge der Einteilung des
auch dort hingehört, so ist sie, wenn Säurechloride zur
rstellung dienen sollen, sicher eine von denen, an die man
u denken hat.

a) Anwendung reiner Chloride.

REDER[1] erhielt durch Kochen des Chlorids der Isophtalsäure mit
len Diphenylester dieser Säure.
YER und JUGILEWITSCH[2] erwärmten Phtalylchlorid und p-Nitrobenzyl-
n berechneter Menge auf dem Wasserbade, worauf starke Salzsäure-
ung begann, und bald hernach die Masse erstarrte. Man wäscht
lyl-p-nitrobenzylester mit kalter Natronlauge und krystallisiert ihn

$$<^{COCl}_{COCl} + 2C_6H_4<^{NO_2}_{CH_2.OH} = C_6H_4<^{COO-CH_2-C_6H_4-NO_2}_{COO-CH_2-C_6H_4-NO_2} + 2HCl$$

lalkohol oder viel Benzol um.
igt man gleiche Moleküle Zimtsäurechlorid[3] und Guajakol bei ge-
er Temperatur zusammen, und erwärmt nach 2 Stunden noch kurze
dem Wasserbade, so hat sich der Zimtsäureguajakolester gebildet,
ı durch Auflösen der Masse in siedendem Alkohol nach dem Er-
Krystallen erhält.
erfuhren (Seite 429) bei der Besprechung der verschiedenen Reaktions-
verschieden halogenisierter Verbindungen, daſs phtalsaures Silber
Benzyljodid, aber nicht mit Benzylchlorid den Phtalsäurebenzylester
s MEYER und JUGILEWITSCH konstatierten. Weit bequemer kamen
auf dem Wege[4] zu ihm, daſs sie in Benzylalkohol die für die Bil-
Natriumbenzylat berechnete Menge Natrium auflösten, und nachdem
t und die Masse fest geworden war, allmählich die theoretische Menge
orid zufügten. Die Reaktion tritt schon bei gewöhnlicher Tempera-
ı ihrer Vollendung erhitzten sie auf dem Wasserbade bis zum Ver-

[1] . 708. — [2] *B.* 30. 783. — [3] *D. R.-P.* 62176. — [4] *B.* 30. 782.

schwinden des Chloridgeruchs. Die Masse gab jetzt an Äther ein (
das in der Hauptsache aus Phtalsäurebenzylester bestand.

Auf demselben Wege stellten sie den Phtalsäurecetylester dar,
sie Natrium in den im Ölbade bei 110° geschmolzenen Cetylalkohol eint
Zur Natriumverbindung brachten sie dann allmählich die nötige Menge P
chlorid. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Umsetzun
beendet. Man versetzt hierauf mit verdünnter Natronlauge und nim
Äther auf, welcher den Ester krystallisiert hinterläfst. Ganz in de
Art bekamen sie auch Tetrachlorphtalsäurebenzylester und Tetrachlo
säurecetylester. Selten wird man von dieser einfachen Methode abw
wie es EMERY[1] gethan, der Bernsteinsäuredimethylester durch Einw
von Succinylchlorid auf trockenes Natriummethylat in ätherischer l
gewann.

b) Verhalten der Sulfochloride.

Hier ist darauf hinzuweisen, dafs die Sulfochloride sich etwas and
die eigentlichen Säurechloride gegenüber Alkoholen verhalten. Es i
schon lange bekannt. SCHIAPARELLI[2] empfahl 1881, weil er meinte
sie schwächer als die eigentlichen Chloride reagieren, ihre Einwirkun
Phenole durch die kondensierende Kraft von Zinkstaub oder Chlorz
unterstützen. Doch liegen die Verhältnisse also anders und man erhäl
KRAFFT und ROOS[3] fanden, die Ester der zu ihnen gehörigen Säure
dann, wenn man das Sulfochlorid im mehrfachen Gewichte des betref
Alkohols in der Kälte auflöst, und die Mischung in einem kühlen
stehen läfst, bis der Geruch nach dem Chlorid verschwunden ist. Erwä
hat man hierbei durchaus zu vermeiden.

So verliert eine Mischung von 1 Teil Benzolsulfochlorid und 3
Methylalkohol den widrigen und penetranten Geruch des Sulfochlorid
4—5tägigem Stehen, und in der Lösung befindet sich dann Benzolsulf
methylester $C_6H_5—SO_3.CH_3$. Giefst man nunmehr in Eiswasser, so s
sich der Ester als schweres Öl ab, das man mit Äther aufnimmt, bei ni
Temperatur trocknet, und durch Destillation im luftverdünnten Raum
erhält.

Dieses so interessante Verhalten der Sulfochloride kommt ihnen,
scheint, recht allgemein zu, so berichtet HEFFTER[4], dafs man auc
Anthracensulfosäuremethylester, $C_{14}H_9.SO_2.OCH_3$ nicht ohne w
durch Kochen oder Überhitzen des Chlorids mit dem Alkohol bekom
sich dabei die freie Säure neben einem Alkyläther bildet. Man erhäl
den Methylester der Anthracensulfosäure durch inniges Verreiben und
langes Stehenlassen des Sulfochlorids (3 g) mit wasserfreiem Methyla
(1 Liter) bei niedriger Temperatur. Die klare Reaktionsflüssigkeit w
Eiswasser gegossen, wodurch eine gelblich-weifse, flockige Ausscheidun
steht, die nach dem Trocknen mehrmals aus Chloroform umkrystallisier

Sobald man nämlich Sulfochloride mit Alkoholen in der Hitze beh
treten Umsetzungen anderer Art ein. So liefert Naphtalinsulfochlori

[1] *B.* 22. 3185. — [2] *J. B.* 1881. 539. — [3] *B.* 26. 2823.
[4] *B.* 28. 2261.

ı Krystallen aus.

ɪn ohne Reindarstellung der Chloride der Säuren zu ihren Estern
hen wir aus den folgenden Mitteilungen, bei denen für diesen
ıhoroxychlorid, Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid, wel-
das im Laboratorium beliebteste ist, Verwendung finden. Beim
chlorid finden wir auch gleich die allgemeine Methode zur Dar-
Phenylester mit seiner Hilfe, die nicht auf vorausgehender Chlorid-
ht, wenn sie nicht von Salzen ausgeht (siehe Seite 363).

a) Phosphoroxychlorid.

ıroxychlorid ist sicher das zur Herstellung von Phenolestern, aber
en und nicht von sonstigen Estern, geeignetste Mittel. Es kann
Nebenwirkungen veranlassen, wie wir sehen werden. Dieses ist
ofern der allgemeineren Beachtung wert, als, wenn man Säuren,
ıngehend dargelegt, häufig der Fall ist, durch Mischen mit Phos-
ɔrid in ihr Chlorid verwandelt, und die Mischung zwecks der
ɪng in den Alkohol gieſst, auch hier Phosphoroxychlorid, welches
ı Pentachlorid gebildet hat, vorhanden ist.
der Fettreihe und der aromatischen Reihe geben nach NENCKI
ı, sei es unter Einwirkung der Wärme allein oder bei An-
, wasserentziehenden Mitteln wie Schwefelsäure, Chlorzink, Alu-
d unter Austritt von Wasser Ketone, also nicht Ester. So entsteht
Erhitzen von Essigsäure mit Resorcin und Chlorzink das Resaceto-
ırch mehrstündiges Erwärmen von Salicylsäure mit Resorcin auf
Salicylresorcin, durch Behandeln von Salicylsäure und Phenol
rid das Keton Salicylphenol[3] erhalten worden.
hat nun NENCKI[4] gefunden, daſs, wenn fette und aromatische
Phenolen und Naphtolen, statt mit den genannten Mitteln, in

Ein genaues Studium der hierbei stattfindenden Vorgänge hat erg daſs bei der Reaktion 2 Mol. Säure, 2 Mol. Phenol und 1 Mol. Phos oxychlorid zusammenwirken nach der Gleichung

$$2\left(C_6H_4<^{OH}_{COOH}\right) + 2(C_6H_5.OH) + POCl_3 = 2\left(C_6H_4<^{OH}_{COO.C_6H_5}\right) + HPO_3 +$$

und nicht etwa 3 Mol. Säure, 3 Mol. Phenol und 1 Mol. Phosphoroxych in welch letzterem Falle gewöhnliche Phosphorsäure (H_3PO_4) auftreten nach der Gleichung

$$3\left(C_6H_4<^{OH}_{COOH}\right) + 3(C_6H_5.OH) + POCl_3 = 3\left(C_6H_4<^{OH}_{COO.C_6H_5}\right) + H_3PO_4 +$$

was nicht geschieht.

Die ganze Reaktion verläuft nun wiederum viel glatter und einf wenn man dafür sorgt, daſs die bei obigem Prozeſs auftretende Metapho säure, welche im freien Zustande leicht zur Bildung groſser Mengen Phosphorsäurephenylestern Veranlassung giebt, und die Salzsäure werden an Metalle gebunden. Diese Bedingung läſst sich hier sehr bequem da erfüllen, daſs man statt freier Salicylsäure und freien Phenols deren Nat verbindungen oder andere Metallsalze anwendet, wie dies folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$2\left(C_6H_4<^{OH}_{COONa}\right) + 2(C_6H_5.OH) + POCl_3 = 2\left(C_6H_4<^{OH}_{COO.C_6H_5}\right) + NaPO_3 + NaCl + 2HCl.$$

$$2\left(C_6H_4<^{OH}_{COONa}\right) + 2(C_6H_5.ONa) + POCl_3 = 2\left(C_6H_4<^{OH}_{COO.C_6H_5}\right) + NaPO_3 + NaCl.$$

Die Ausführung des Verfahrens ist dann die, daſs man die Nat verbindungen der Salicylsäure und Phenole oder Naphtole mit Phosph chlorid zusammenschmilzt. Die Temperatur ist im Original nicht ange SEIFERT[1] erhitzte bei seiner Saloldarstellung auf diesem Wege auf 13

Immer wieder werden wir daran erinnert, von welchem Vorteil bewegliche Gruppen, die von Einfluſs auf den Verlauf der Reaktion könnten, zur Ausscheidung dieses Einflusses festzulegen.

Selbst acylierte Amidophenole soll man auf diese Art leicht mit S zu Estern vereinigen können. Dazu verfährt man z. B. folgender 1,51 kg (Phenacetin) Acetylparaamidophenol $C_6H_4<^{NH.C_2H_3O}_{OH}$, 1,38 kg S säure $C_6H_4<^{COOH}_{OH}$ (an deren Stelle man aber wohl besser salicylsaure lium nähme?) und 0,77 kg Phosphoroxychlorid werden in einem mit Rü versehenen Kessel 1 bis 2 Stunden bezw. so lange, bis die Salzsäureent lung beendet ist, auf 120—130° erhitzt. Die Schmelze wird mit w Wasser behandelt und das schwerlösliche Acetylamidosalol

$$C_6H_4<^{COO-C_6H_4-NH.C_2H_3O}_{OH}$$

abfiltriert. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter eventuellem Tie

[1] *J. pr. Ch.* 2. 31. 467. — [2] *D. R.-P.* 69289.

; man es in weifsen Krystallen. Zweckmäfsiger ist es, die an-
gredienzien mit einem indifferenten Lösungsmittel anzuschlämmen,
0—500 ccm Benzol, welches sich beim Erhitzen verflüchtigt und
onnen werden kann.
stellt mittels des Phosphoroxychlorids, ausgehend vom weinsauren
Weinsäurediphenylester so dar:

$$\begin{matrix} .OH-COOH \\ .OH-COOH \end{matrix} + 2C_6H_5.OH = \begin{matrix} CH.OH-COO.C_6H_5 \\ | \\ CH.OH-COO.C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O,$$

ı längeres Erwärmen bei 110° völlig getrocknetes neutrales Kalium-
ıolekularen Verhältnis mit der doppelten molekularen Menge von
allisierten Phenol und etwa $^1/_3$ der nötigen Menge Phosphoroxy-
ganzen $^4/_3$ der molekularen Menge) in einem Kolben gut mischt,
m Bunsenventil verschlossen wird. Man erhitzt hierauf den Kolben
auf dem Wasserbade, und giebt in Pausen von etwa einer Stunde
'hosphoroxychlorid portionsweise zu. Nach Einbringung des letzten
zt man noch weitere fünf Stunden. Der Kolbeninhalt ist nach
n ein homogener Brei, wird in viel kaltes Wasser eingetragen
umgerührt, worauf man absetzen läfst. Es scheidet sich dann
Öl am Boden ab, welches, sobald die überstehende Flüssigkeit
en ist, abgezogen wird. Man giebt nun wiederum Wasser auf
ralisiert mit Ammoniak und wäscht wiederholt mit Wasser. Das
sich allmählich und erstarrt schliefslich nach mehrmaligem
on Alkohol zur Entfernung des Wassers beim Verreiben mit abso-
ol zu Weinsäurediphenylesterkrystallen.
rsuche, den Körper durch Einwirkung von Natriumtartrat auf
Gegenwart von Phosphoroxychlorid zu erhalten, ergaben kein Re-
erhaltene Öl konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden;
l ein Beispiel für die glattere Reaktionsfähigkeit von Kaliumsalzen.
EISS[2] mitteilt, kommt es vor, dafs, wenn man bei der Einwirkung
'oxychlorids wesentlich über 100° hinausgeht, manchmal ein neuer
dem Phenolester unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser gebildet
rhält sich z. B. der Phenolester der Benzoylamidophenylessigsäure.
zu ihm, wenn man Benzoylamidophenylessigsäure mit der theo-
nge Phenol zusammenschmilzt und allmählich Phosphoroxychlorid
0° nicht übersteigenden Temperatur zugiebt.

$$C_6H_5-CH\begin{matrix} <NH.CO.C_6H_5 \\ <COO.C_6H_5 \end{matrix} = C_{21}H_{17}NO_3.$$

et bei 131° schmelzende Krystalle. Man erhält den Körper aber
n sein inneres Anhydrid, wenn 2 kg Benzoylamidophenylessigsäure[3]
'henol zusammengeschmolzen und in die auf 90° erkaltete Flüssig-
0,7 kg Phosphoroxychlorid eingetragen werden. Dann tritt eben-
ı heftige Entwickelung von Salzsäure ein, und wird nun das Ge-
lbade innerhalb kurzer Zeit auf 140° gebracht, so hält diese
ickelung fast bis zuletzt an. Die Schmelze, welche in der Hitze
n der Kälte fest ist, und jetzt den neuen Körper enthält, wird

P. 101860. — [2] *B.* 26. 1699. — [3] *D. R.-P.* 55027.

hernach in Alkohol gelöst. Der Lösung wird sodann Wasser zugesetzt, keine Abscheidung mehr erfolgt, worauf der anfangs ölige Niederschlag zu Krystallen vom Schmelzpunkt 101° und der um H_2O ärmeren $C_{21}H_{15}NO_2$ erstarrt.

Ist sowohl im Kern der Säure wie des Phenols, welche durch Phosphoroxychlorid verestert werden sollen, reichlich Halogen vorhanden, so Atomwanderung[1] eintreten; denn, wenn man in seiner Gegenwart Dibromsalicylsäure mit p-Bromphenol verestert, so entsteht der Phenolester der bromsalicylsäure, ist also das Halogen aus dem Phenol in die Säure gewandert:

$$C_6H_2.Br_2.OH.COOH + C_6H_4Br.OH = C_6H.Br_3.OH.COO.C_6H_5 + H_2O.$$

Man schmilzt hierzu Dibromsalicylsäure und p-Bromphenol im Verhältnis von 1 Mol. auf 1 Mol. bei 200° zusammen, läſst die Temperatur auf steigen und fügt tropfenweise $^1/_3$ Mol. Phosphoroxychlorid hinzu. Während der Reaktion läſst man das Thermometer wieder bis auf 200° fallen hält diese Temperatur bis zum Ende der Reaktion aufrecht. Zur Entfernung der Phosphorsäure und etwa unveränderter Dibromsalicylsäure, sowie p-Bromphenol kann das Produkt mit Sodalösung gekocht und der Rückstand, welcher jetzt Tribromsalicylsäurephenylester ist, aus Eisessig umkrystallisiert werden. Die angewandte hohe Temperatur ist zum Gelingen der Reaktion durchaus nötig und wohl Mitursache der Atomwanderung.

b) Phosphorpentachlorid.

Wenn andere Methoden der Esterifizierung wenig angebracht scheinen, wird man sich also oft mit Nutzen der nicht weiter gereinigten Chloride Säuren bedienen. So steht es z. B. um die Terephtalsäure, die sich infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol nur schlecht durch Einleiten von Salzsäure in ihre alkoholische Lösung verestern läſst. Dagegen liefert sie v. Baeyer[2] ihren Methylester in guter Ausbeute, wenn sie mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt, und die so erhaltene Flüssigkeit in überschüssigen Methylalkohol eingetragen wird. Aus dem Holzgeist scheidet sich der Ester sehr bald folge seiner Schwerlöslichkeit fast vollständig ab. Auf dieselbe Weise gewann Rupp[3] den Methylester der Dichlormukonsäure. Auch dieser fiel großenteils direkt aus dem Holzgeist aus; der Rest wurde auf Wasserzusatz erhalten.

An Stelle der freien Säuren kann man natürlich auch von geeigneten Salzen derselben ausgehen. So fand Laar,[4] daſs dimethylsulfanilsaures Barium selbst auf dem Wasserbade nur langsam von Phosphorpentachlorid angegriffen wird, während das Kaliumsalz schon beim Zusammenmischen in Reaktion tritt. Das mit des letzteren Hilfe erhaltene Gemisch trug er statt in Alkohol in Natriumäthylatlösung ein, weil es die Ausbeuten verbesserte. Hierauf goſs er das ganze in Wasser, worauf sich der Dimethylsulfanilsäureester abschied.

Auch ist Phosphorpentachlorid zur Herstellung von Salicylsäureestern geeignet, was in Rücksicht auf die Hydroxylgruppe der Salicylsäure auffällig

[1] *D. R.-P.* 96105. — [2] *Ann.* 245. 140. — [3] *Ann.* 256. 7.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 20. 263. — [5] *D. R.-P.* 70519.

mufs. Siehe jedoch etwas ähnliches auf Seite 369. Man giebt[1] nem Gemenge von 128 kg p-Chlorphenol und 138 kg Salicylsäure 'emperatur von ungefähr 140° 52 kg Phosphorpentachlorid. Nach Salzsäureentwickelung wäscht man das Reaktionsprodukt mit ıd Sodalösung und krystallisiert darauf aus Alkohol um. Man erılicylsäure-p-Chlorphenylester $C_6H_4<^{COO.C_6H_4Cl}_{OH}$. Die Reaktion gefalls mit o- und m-Chlorphenol, Jodphenol Dijodphenol u. s. w.

nach NENCKI kann man zur Gewinnung von Phenylestern an Stelle horoxychlorids Phosphorpentachlorid verwenden, indem man z. B. alicylsäure, 3 Mol. Phenol und 1 Mol. Phosphorpentachlorid zuhmilzt. Hier wirkt das Phosphorpentachlorid also ebenfalls nicht s die Hydroxylgruppe der Salicylsäure beeinflufst oder das Chlorid bildet, welches dann auf das Phenol einwirkt. Die Reaktion vermehr nach der Gleichung:

$$\left(^{OH}_{COOH}\right) + 3(C_6H_5.OH) + PCl_5 = 3\left(C_6H_4<^{OH}_{COO.C_6H_5}\right) + HPO_3 + 5HCl.$$

h hier wird man jedenfalls, wie bei der Verwendung von Phosphor-.d nach NENCKIS Methode, besser von den Natriumverbindungen der ınd Phenole ausgehen.

c) Phosphortrichlorid.

Veresterung der Ölsäure und Stearinsäure mit Kreosot, Guajakol osol gestaltet sich bei Verwendung von Phosphortrichlorid folgender 35 Teile Kreosot (Apothekerware) werden mit 170 Teilen Ölsäure t und der Mischung 40 Teile Phosphortrichlorid zugesetzt, worauf emenge allmählich im Ölbade auf 135° zu erwärmen ist. Auf dieser atur wird es so lange gehalten, bis die Salzsäureentwickelung zu Ende s Reaktionsprodukt wird sodann durch Waschen mit Wasser von und Nebenprodukten befreit und stellt hierauf ein gelbes Öl dar. kann man nach dem gleichen Verfahren die Ester anderer Säuren, aus Fettstoffen isolierbar sind, gewinnen[3] und so zu kaprinsaurem ol, cerotinsaurem Kreosol, sebacinsaurem Kreosot u. s. w. gelangen.

Estergewinnung mittels wasserentziehender Mittel.

Vir gehen nun zu den Esterifizierungsmethoden über, bei denen die 526 genannten wasserentziehenden oder in ähnlichem Sinne wirkenden zur Anwendung gelangen.

a) Kaliumbisulfat.

Kaliumbisulfat wird man nach Art der freien Schwefelsäure als wasserendes Mittel für Ätherbildung nur in besonderen Fällen benutzen.

[1] D. R.-P. 38973. — [2] D. R.-P. 70483. — [3] D. R.-P. 71446.

Dafs es brauchbar ist, beweist folgende Mitteilung. Man[1] erhält, wen
9 Teile Phenol, 3 Teile Methylalkohol, 14 Teile Kaliumbisulfat einige S
im Einschlufsrohr auf 150—160° erhitzt, aus dem Phenol Anisol (
methyläther).

$$C_6H_5—OH + CH_3—OH = C_6H_5—O—CH_3 + H_2O.$$

Aber sicher kann man diesen Körper z. B. viel bequemer aus Pheno
und Dimethylsulfat oder Jodmethyl erhalten.

b) Phosgengas.

Auffällig ist, dafs Phosgengas[2] $COCl_2$ geeignet ist, auf ein G
aus dem Natriumsalz einer Säure und dem Natriumsalz eines Phenol
leicht auch gewöhnlichem Alkoholat) so einzuwirken, dafs sich ein
ester bildet. Das Verfahren mag in Ausnahmefällen seinen Werth habe
allgemeinen wird man für die Gewinnung der Phenolester das Ph
oxychlorid (siehe bei diesem) vorziehen.

Mischt man also 58 kg Phenolnatrium mit 80 kg salicylsaurem N
in gepulvertem Zustande in einem mit Rührwerk und Rückflufsrohr vers
eisernen Kessel innigst, und setzt sie hier der Einwirkung von Phos
aus, so vollzieht sich unter erheblicher Erhitzung eine lebhafte Re
welche nach dem Erkalten des Gefäfses durch mäfsiges Erwärmen zu
geführt wird. Der nach der Gleichung

$$C_6H_4{<}^{OH}_{COONa} + C_6H_5ONa + COCl_2 = C_6H_4{<}^{OH}_{COO.C_6H_5} + 2NaCl + CO$$

entstandene Salicylsäurephenylester (Salol) wird am besten durch Wasse
übergetrieben.

Wir kommen nun zu der, wenn der Ausdruck erlaubt ist, sehr
würdigen Fortsetzung, die diese Reaktion finden kann. Mittels Phosgenga
man also zum Salicylsäurephenylester $C_6H_4{<}^{COO.C_6H_5}_{OH}$ kommen. Aber Pl
gas selbst kann noch ganz anders, nämlich so auf Hydroxylgruppen wirke
unter Bildung von Salzsäure neutrale Kohlensäureester entstehen, inde
Phosgen nicht im Sinne der voranstehenden Gleichung eingreift, sonde
als solches an der Reaktion beteiligt. (Es ist wohl anzunehmen, daß
zweite Reaktion neben der ersten im Verfahren des obigen Patentes h
und so die Darstellung von Salol auf diesem Wege zu einer wenig
lichen macht.) Die Ausnutzung dieser zweiten Reaktion braucht a
nun nicht gerade mit dem Salol als Ausgangsmaterial durchgeführt zu
sondern man soll einem anderen Patente[3] zufolge den Kohlensäureest
Brenzkatechins, als eines Bioxybenzols, sowie seiner Monoalkyläther
Äthyl-, Propyl-, Isopropyläther) erhalten, wenn man diese Phenole
Phenoläther als solche oder in Form ihrer Salze mit Phosgen, event
Druckgefäfs und bei Gegenwart eines als Lösungsmittel dienenden

---

[1] *D. R.-P.* 23775. — [2] *D. R.-P.* 39184.
[3] *D. R.-P.* 72806.

wie Benzol behandelt, wobei sich die Reaktion nach folgender llzieht:

$$C_6H_4<^{OH}_{OC_2H_5} + COCl_2 = CO<^{O.C_6H_4.OC_2H_5}_{O.C_6H_4.OC_2H_5} + 2HCl.$$

ohlensäureester sind im Wasser unlöslich und können aus Al- ther umkrystallisiert werden.

c) Salpetersäure.

NSTEIN[1] führt als Beweis der leichten Esterifizierbarkeit der $H_2<^{CH_2-COOH}_{CH_2-COOH}$ an, dafs sie augenblicklich schon durch Er- : alkoholischen Glutarsäurelösung mit einigen Tropfen Salpeter- ch geht. Es sei darauf hingewiesen, dafs die Lagerung ihrer pen an die in der Phenylessigsäure $C_6H_5-CH_2-COOH$ erinnert EYERsche Veresterungsgesetz bei der Salzsäure Seite 540), da ja e Karboxyle an je einer Methylengruppe sitzen, die ihrerseits öfseren Atomkomplex verbunden ist.

d) Salzsäure.

queme Anwendbarkeit der Salzsäure in Gasform läfst ihre Be- das in den Laboratorien am häufigsten verwertete Veresterungs- verständlich erscheinen. In den meisten Fällen führt sie auch

die Zwecke des Ersatzes des Hydroxylwasserstoffs des Phenols Alkylrest ist sie nicht verwendbar, es ist das ja aber auch sterung im eigentlichen Sinne, wenn auch noch viele sie . Äther des Phenols sind auf diesem Wege nicht gewinnbar, selbst ire,[2] das Trinitrophenol $C_6H_2<^{OH}_{(NO_2)_3}$, welche doch in ihrer Acidi- n den Mineralsäuren nähert, bleibt mit Alkohol übergossen beim a salzsaurem Gas auch in der Siedehitze ganz unverändert.
hervorgehoben, dafs das nur für das Phenol selbst, welches ie Ausnahmestellung einnimmt, aber nicht für Naphtol u. s. w. letzteren Körper kann man, wenn auch schlecht, mit Salzsäure endet aber hier besser Schwefelsäure an, wie wir bei dieser er- n. Die weit bessere Ausbeute, welche gerade sie liefert, ist wohl urückzuführen, dafs beim Kochen der schwefelsäurehaltigen Flüssig- en Gefäfs eine höhere Temperatur im zu esterifizierenden Gemisch, n in die alkoholische Lösung salzsaures Gas leitet oder geleitet wird. So mag denn ganz abgesehen von Naphtolen u. s. w. e bei schwer esterifizierbaren Säuren aus dem angegebenen Grunde 1 Vorzug vor der Salzsäure verdienen, was von vornherein zu cht unterlassen sei. Die Ausnutzung der bei diesen Verfahren quemen Gelegenheit, die organischen Säuren in statu nascendi

2780. — [2] *B.* 25. 1795.

auf den Alkohol wirken zu lassen, indem man den Alkohol statt
Säure auf eines ihrer Salze giefst, pflegt die Ausbeuten sehr zu
Beider Veresterung von Säuren mittels des salzsauren Gases ist die
weniger im Gebrauch, als sie verdient. Bei der Veresterung mit
säure ist sie mehr in Übung, wie wir finden werden.

Weiter haben wir zur Ausschliefsung unnützer Versuche von
darauf hinzuweisen, dafs manche Karboxylgruppen in ganz
Weise durch ihre Nachbargruppen an ihrer Veresterungsfähigkeit auf
Wege gehindert werden. (Will man sie dennoch verestern, so wird
ihr Silbersalz mit Jodalkyl behandeln, also zu verestern sind sie
Dieses merkwürdige Gesetz ist von V. MEYER[1] aufgefunden
besagt, dafs, wenn die zwei Orthostellungen neben der Karboxyl
in einer substituierten Benzoesäure durch Radikale, wie Br, NO_2,
COOH u. s. w. besetzt sind, die Säure durch Alkohol und Salzsäure
esterifizierbar ist.

Von den beiden isomeren Dibrombenzoesäuren:

COOH, Br, Br und COOH, Br, Br

giebt die erstere über 90 % Ester, die zweite gar keinen Ester.

Die drei Säuren der Mellithsäuregruppe:

Mellithsäure, Pyromellithsäure, Prehnitsäure

zeigen folgendes, von V. MEYER vorhergesehene Verhalten:

Mellithsäure giebt gar keinen Ester, Pyromellithsäure giebt glatt
neutralen Tetramethylester, die isomere Prenithsäure giebt nur
fachsauren Dimethylester.

Vergleicht man weiter die Formel der Benzoesäure mit derjenigen
nicht esterifizierbaren Homologen, von denen nur das in Betracht
Stück wiedergegeben ist:

COOH, H, C, C, C, H und COOH, R, C, C, C, R

so ergiebt sich, dafs der Unterschied in ihrem Verhalten bei der
kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller sein kann. Beide Säuren
scheiden sich dadurch, dafs im ersten Falle Wasserstoff — d. i. das
aller bekannten Radikale — mit den beiden, dem Karboxyl

[1] *B.* 27. 1586.

iatomen in Verbindung steht, im anderen Falle aber ein viel **Radikal R.**

leicht man auch die Formeln der Benzoesäure und Phenylessigsäure:

```
                                              COOH
                                               |
        COOH                                  CH2
         |              und                    |
H\     /C\     /H                    H\      /C\      /H
   \C/     \C/                          \C/      \C/
```

t man zu, daſs auch der Wasserstoff einen, wenn auch infolge seines **tomgewichts** nur geringen, hemmenden Einfluſs auf die Esterifizierung **muſs,** so erkennt man, daſs die Phenylessigsäure bei weitem leichter **rbar** sein muſs als die Benzoesäure. Das ist nun wirklich der Fall, **eitet** man sich eine Lösung von Phenylessigsäure in Methylalkohol, 3 % Salzsäure enthält, so ist schon nach 5 Minuten langem Stehen **a.** 50 % Ester[1] gebildet.

ie Beobachtung hat V. MEYER geradezu zur Trennung isomerer Säuren, **ne** diesem Gesetz zufolge veresterte, während die andere es nicht **nutzt,** denn die letztere geht ja dann nach dem Verestern in Alkali **Auch** ECKSTAND[2] erwähnt, daſs die β-Dinitronaphtoesäure in alko- : Lösung durch Einleiten von Salzsäure verestert, während die **tronaphtoesäure** so nicht verestert wird. Er konnte die beiden daher **sem** Verfahren trennen, indem er die Lösung nach dem Esterifizieren **fte** und den Rückstand mit Soda extrahierte.

zum Jahre 1895 hat man für nötig gehalten, die alkoholische **der** Säuren völlig mit salzsaurem Gas zu sättigen. In diesem Jahre **E.** FISCHER, daſs in den meisten Fällen ein Alkohol mit **lzsäure** bereits genügt (siehe Seite 546).

e Darstellung trockenen salzsauren Gases haben wir ausführlich **'7** erörtert. Man nehme zum Auflösen der Säure, wenn man in alter **eiten** will, nicht unnütz viel absoluten Alkohol, weil bei der enormen **teit** des Gases in Alkohol das Absättigen der Lösung sonst über- **weise** gar sehr viel Zeit erfordert.

tt von den freien Säuren kann man also ganz allgemein von den **der** betreffenden Säuren ausgehen, diese im wasserfreien Alkohol sus- **n** und nunmehr die Salzsäure einleiten.[3]

fast alle Ester, abgesehen von Amidoestern, in Wasser so gut wie **n** sind, gewinnt man sie, nachdem die Flüssigkeit mit salzsaurem Gas **: ist** und wohl auch längere Zeit damit gestanden hat, durch Eingieſsen **Wasser,** worauf sie sich als Öle abscheiden. Falls sie ein wenig lös- **l,** muſs das Wasser mit Äther ausgeschüttelt werden. Zugabe von **carbonat** zum Wasser erleichtert das Ausschütteln meist bedeutend, **Ester** in einer starken Pottaschelösung noch weit weniger löslich zu **gen.**

s den Ölen erhält man den gröſsten Teil von ihnen durch fraktionierte **ion** im reinen Zustande, indem sie, wenn sie nicht von Ausgangs-

---

. 28. 3198. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 38. 267. — [3] *Ann.* 52. 283.

materialien mit allzu komplizierter Strukturformel herstammen, meist b-
wöhnlichem Luftdruck unzersetzt flüchtig sind.

Ist das Ausgangsmaterial eine feste Säure gewesen, so mufs
durch Eingiefsen in Wasser erhaltene Öl mit alkalischem Wasser
um den nicht veresterten Teil derselben — die Veresterung nach
Methode verläuft durchaus nicht quantitativ — zu entfernen. Läfst
darin, so scheidet er sich nämlich während der Destillation in festem Z
aus und veranlafst meist das Springen der Kolben.

Weiter kann man vor dem Eingiefsen in Wasser erst auf dem W
bade den gröfsten Teil der Salzsäure und des Alkohols entfernen.
kann man die Säure mit Bariumkarbonat z. B. abstumpfen.

Zölffel[1] leitete z. B. in einer Lösung von 5 g Gallussäure in 25
absoluten Alkohol Salzsäure bis zur Sättigung, dampfte die Lösung
dünnen Sirup ab, und brachte nach Zugabe von Bariumkarbonat auf
Wasserbade zur Trockne. Der zerriebene Rückstand wurde mit abs
Alkohol extrahiert, und sein aus Wasser umkrystallisierter Rückstand
sich als der gesuchte Ester von der Formel $C_6H_2.(OH)_3.COO.C_2H_5 + 2^1/_2$
dessen an und für sich sehr auffällige Löslichkeit in Wasser und d
Krystallwassergehalt wohl dem überwiegenden Einflufs der drei Hydr
gruppen zuzuschreiben sind. Man sehe aber weiterhin die weit besseren
gebnisse eines patentierten Verfahrens zur Darstellung dieser Verbindung
dem Schwefelsäure zur Anwendung kommt.

Anschütz und Pictet[2] machen darauf aufmerksam, dafs manche
beim Eingiefsen in Wasser bereits partiell verseift werden, so Weinsäure
und Traubensäureester, wodurch es unmöglich ist, sie auf diese Art
und neutral zu gewinnen. Man kommt aber zu denselben (abgesehen
anderen Arten der Darstellung, wie mit Hilfe der Silbersalze, siehe weit
durch fraktionierte Destillation der mit Salzsäure gesättigten Lösungen, w
wenn nötig, im luftverdünnten Raum ausgeführt wird. Die Bildung
Ester beruht doch auf einer Wasserentziehung durch das salzsaure Gas.
durch die Reaktion selbst sich bildende Menge an diesem, welche im Ge
gelöst bleibt, mufs daher auf deren Verlauf störend wirken, und es entsp
ganz dieser Anschauung, dafs, wenn man auch bei diesem Verfahren
weit wie möglich entfernt, die Ausbeute an Ester sich wirklich beträch
steigert, wie ebenfalls Anschütz und Pictet[3] gezeigt haben.

Sie übergossen gepulverte Weinsäure mit dem gleichen Gewicht Al
(Methyl-Äthyl-Propylalkohol), leiteten bis zur völligen Sättigung unter Küh
Salzsäure ein, liefsen mindestens 24 Stunden stehen, saugten durch die
etwas ungelöster Säure abgegossene Flüssigkeit einen trockenen Luft
und befreiten alsdann das Reaktionsprodukt durch Erhitzen der Flüssig
auf dem Wasserbade unter stark vermindertem Druck völlig von Al
und wässeriger Salzsäure. Von der erwähnten Voraussetzung ausge
setzten sie abermals das gleiche Quantum Alkohol zu und leiteten noch
Salzsäure ein, worauf sie schliefslich den Ester durch fraktionierte Destill
im stark luftverdünnten Raum reinigten. Die Ausbeute betrug bis 70%
theoretisch sich berechnenden Menge.

[1] *Ar.* 1891. 129. — [2] *B.* 13. 1175. — [3] *B.* 13. 1176.

gen der Behauptung von anderer Seite, daſs der Ester der Oxy-
so nicht zu erhalten sei, zeigten sie, daſs er auf diese Art sehr
nbar ist und eine unzersetzt unter etwa 11 mm Druck bei 150°
lüssigkeit[2] darstellt.

kommen nur zur Veresterung von Amidosäuren. Schon Seite 527
daſs sich die Chlorhydrate mancher Amidosäuren durch einfaches
t Alkohol verestern lassen, doch wird dieses nur Ausnahme sein.
zeigte bereits, daſs sich die Ester der Amidoessigsäure $CH_2<^{NH_2}_{COOH}$,
n früher durch Einwirkung von Jodalkyl erhalten, aber nur in
r Salze isoliert hatte, viel leichter durch Alkohol und Salzsäure
ssen. Der hierbei in Form seines Hydrochlorats entstehende Ester
$.HCl$
$.CH_3$ wurde von ihm mit der berechneten Menge von Silberoxyd
und als unzersetzt destillierende stark basische Flüssigkeit erhalten.
weitere Anzahl von Estern von Amidosäuren sind von ihm und
ach dieser Methode dargestellt, aber meist nicht erst aus ihrem
rat isoliert worden.
ler groſsen Bedeutung, welche gerade die Amidosäuren, da sie als
produkte von Eiweiſsstoffen auftreten, besitzen, hielt EMIL FISCHER[4]
ite Untersuchung ihrer Ester für wünschenswert, um bessere Methoden
einigung und Trennung der Amidosäuren sowie für die Bereitung
vate zu gewinnen. Der erste Schritt auf diesem Wege gelang ihm
e wesentliche Vereinfachung in der Darstellung der freien Ester.
ihren von CURTIUS, die Hydrochlorate durch die genau äquivalente
lberoxyd zu zerlegen, ist nicht allein kostspielig, sondern hat den
eren Nachteil, daſs man die Salze isolieren muſs, um die Menge des
ihtig zu wählen. Diese Bedingung ist aber in allen Fällen, wo es
komplizierte Gemische handelt, gar nicht zu erfüllen. Sehr viel ein-
reicht man dasselbe Ziel durch Alkali in konzentrierter wässeriger
Durch gute Abkühlung läſst sich die Verseifung der Ester auch
m Wege an Stelle der Verwendung von Silberoxyd vermeiden, und
hinterher noch trockenes Kaliumkarbonat zu, so lassen sich auch
leicht löslichen Produkte so vollständig ausäthern, daſs die Aus-
ist eben so gut sind, wie bei der Anwendung von Silberoxyd. Er
iner ersten Arbeit bereits die Darstellung der neutralen Äthylester
okolls, Sarkosins, Alanins, der α-Amidobuttersäure, des l- und r-Leu-
r racemischen α-Amidonormalkapronsäure, des Phenylalanins, des
der d-Asparaginsäure und der d-Glutaminsäure beschrieben.
bislang untersuchten Ester der Monoamidosäuren sind, mit Ausnahme
n krystallisierten Tyrosinderivats, alkalisch reagierende Flüssigkeiten,
imtlich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren und deren
it in Wasser mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Auffallend
lich in reinem Wasser sind die Derivate der Asparagin- und Glutamin-
Auch im Siedepunkt bestehen, selbst bei stark vermindertem Druck,
iche Differenzen, daſs Gemenge durch fraktionierte Destillation zer-

---

24. 3250. — [2] B. 25. 1976. — [3] J. pr. Ch. 2. 37. 150. — [4] B. 34. 433.

legt werden können. Besonders eignen sich diese Ester auch zur Isoli
der Amidosäuren aus komplizierten Gemischen, und er zweifelt nicht
dafs man sie in Zukunft bei Studien über die hydrolytische Spaltun
Proteinstoffe zur Erkennung und Reinigung von Amidosäuren benutzen
denn letztere können sehr leicht aus den Estern durch Kochen mit
bezw. Barythydrat regeneriert werden und aufserdem lassen sich die
selbst durch den Siedepunkt, die verschiedene Löslichkeit in Wasser
durch den Schmelzpunkt der meist schön krystallisierenden Pikrate
scheiden.

In den Estern ist die Amidogruppe ebenso reaktionsfähig wie i
gewöhnlichen Aminen, und da die Ester aufserdem zum Unterschied von
freien Säuren in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich sind, so erscheine
für die Bereitung von zahlreichen Derivaten besonders geeignet.

Zur Darstellung von α-Amidobuttersäureäthylester wurden 10 g racem
α-Amidobuttersäure fein zerrieben, in 50 ccm absolutem Alkohol suspe
und gasförmige Salzsäure ohne Abkühlung eingeleitet. Nachdem die A
säure im Laufe von etwa 15 Minuten in Lösung gegangen, wurde noch
10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und dann die Lösung in einer
mischung gekühlt. Dabei fiel das Hydrochlorat des Esters CH_3-C
$CH<^{NH_2.HCl}_{COO.C_2H_5}$ als dicker Brei von feinen Nadeln aus, welche abgesaugt
mit kaltem Alkohol und Äther gewaschen wurden. Die Ausbeute b
12 g oder 74 % der Theorie. Aus der Mutterlauge kann noch durch
dampfen unter stark vermindertem Druck eine weitere Menge gew
werden. Das Salz löst sich in der gleichen Quantität Wasser beim ge
Erwärmen auf, fällt aber beim Abkühlen wieder in farblosen feinen Nädel
aus, ebenso krystallisiert es aus heifsem Alkohol. Zur Abscheidung
freien Esters wurde ähnlich wie beim Glykokoll verfahren. Dort w
50 g Esterchlorhydrat mit 25 ccm Wasser übergossen, wobei nur par
Lösung erfolgt, dann mit etwa 100 ccm Äther überschichtet und unter g
zeitiger starker Kühlung mit 40 ccm Natronlauge von 33 % NaOH-G
versetzt. Zum Schlufs fügt man noch so viel trockenes gekörntes Ka
karbonat zu, dafs die wässerige Schicht in einen dicken Brei verwandelt
Nach kräftigem Umschütteln wird die ätherische Lösung abgegossen, der R
stand noch zwei- bis dreimal mit weniger Äther durchgeschüttelt und
vereinigte ätherische Lösung nach dem Filtrieren zuerst etwa 10 Mi
mit trockenem Kaliumkarbonat und dann mit etwas Calcium- oder Ba
oxyd mehrere Stunden geschüttelt. Das scharfe Trocknen ist notwendig,
man den Ester $CH_2<^{NH_2}_{COO.C_2H_5}$ wasserfrei erhalten will. Nach dem
dampfen des Äthers wird der Rückstand destilliert. Bei 11 mm kocht
selbe konstant bei 43—44°, und es blieb nur ein sehr geringer R
Die Ausbeute betrug 52 % des angewandten Hydrochlorats oder 70 %
Theorie. Der Verlust ist zum Teil durch die Verflüchtigung des Esters
Abdestillieren des Äthers bedingt. Das charakteristische Pikrat des E
krystallisiert aus warmem Wasser in quadratischen Prismen.

Der Amidobuttersäureester siedet bei 11 mm Druck bei 61,5°.
er ist in Wasser sehr leicht löslich, wird aber schon durch wenig Ka
karbonat ausgesalzen, und liefert ein gut krystallisierendes Pikrat.

die Veresterung auch bei den sekundären Amidosäuren leicht er-
reist das Verhalten des Sarkosins, also der Methylamidoessigsäure.
endiert man 5 g gepulvertes Sarkosin in 25 ccm Alkohol und leitet,
kühlen, einen starken Strom von Salzsäure bis zur Sättigung ein, so
mählich Lösung statt. Zum Schlufs wird noch 1—2 Stunden am
kühler gekocht, dann die Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck
› verdampft und der Rückstand mit Alkali und Kaliumkarbonat bei
Temperatur auf freien Ester verarbeitet. Derselbe kochte unter
Druck bei 43°, und die Ausbeute an reinem Sarkosinäthylester
$I.CH_3$
$O.C_2H_5$ betrug 52 % der Theorie.

· aromatische Amidosäuren, die als beliebiges Salz zur Anwendung
können, wollen wir die Methode von EINHORN[1] zur Gewinnung des
ler 1.2.4-Oxyamidobenzoesäure anführen, der 1 Teil des Sulfats
amidosäure mit der dreifachen Menge Methylalkohol übergiefst und
e einleitet. Das Sulfat geht allmählich in Lösung, und bei fort-
n Einleiten und Erwärmen scheidet sich hernach das Chlorhydrat des
Esters ab.

$$C_6H_3(COOH)(OH)(NH_2) + CH_3.OH = C_6H_3(COO.CH_3)(OH)(NH_2) + H_2O.$$

em Filtrieren wird mit Natriumkarbonat zerlegt, und der Methylester
sser umkrystallisiert.

ir die Benutzung eines Salzes an Stelle der freien Säure bei der Ver-
g mit Salzsäure seien folgende Mitteilungen CONRADS[2] angeführt. Er
s 150 g malonsaures Calcium mit 400 g absolutem Alkohol und leitete
res Gas bis zur Sättigung ein.

$$<^{COO}_{COO}>Ca + 2C_2H_5.OH + 2HCl = CH_2<^{COO.C_2H_5}_{COO.C_2H_5} + 2H_2O + CaCl_2.$$

längerem Stehen wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erhitzt,
chmals salzsaures Gas eingeleitet. Hierbei mag die wasseranziehende
les Chlorcalciums auch noch von günstiger Wirkung gewesen sein. Da
im Vermischen der erkalteten Flüssigkeit mit Wasser der Ester nur
; absetzte, wurde der überschüssige Alkohol auf dem Wasserbade ver-
der Rückstand mit Natriumkarbonat neutralisiert, und nun erst durch
rusatz der Ester abgeschieden. Seine Darstellung aus dem Calcium-
ttels Schwefelsäure finden wir weiterhin.

ch HLASIWETZ und HABERMANN[3] kamen so zum Glukonsäureester,
: das Calciumsalz der Säure mit absolutem Alkohol anrührten, salz-
Gas einleiteten, und die Mischung entsprechend weiter behandelten.

[1] D. R.-P. 97333. — [2] Ann. 204. 126. — [3] Ann. 155. 127.

Ebenso erhielt TIEMANN[1] den Norisozuckersäurediäthylester durch wirkung gasförmiger Salzsäure auf in 7—8 Teile absolutem Alkohol diertes norisozuckersaures Calcium. Er isolierte den Ester schließlich Ausschütteln mit Chloroform.

Wir gehen nun zu den so wichtigen Untersuchungen EMIL FISCHER SPEIERS[2] über Veresterung über, bei denen Methyl- und Äthylalkohol als Mineralsäuren Salzsäure und Schwefelsäure in Betracht gezogen w Als Ausbeute wurden immer die in reinem Zustande isolierten Este trachtet. Dabei wurde auch die Möglichkeit nicht aufser acht gelassen, in ihnen bei Benutzung von Salzsäure chlorhaltige Produkte enthalten können. Sie sind einige Jahre älter als die Mitteilungen FISCHERS übe Veresterung der Amidosäuren.

Bei ihrer Prüfung dieser Art von Veresterung unter verschiedenen dingungen kamen die genannten Forscher damals schliefslich zu dem Res dafs keine der folgenden Methoden für alle Fälle zu empfehlen ist. wird vielmehr gut thun, für jede einzelne Säure die günstigsten Beding besonders zu ermitteln. Wo aber die Anwendung der von ihnen empfohlenen verdünnten alkoholischen Mineralsäure gute Ausbeuten li bietet ihre Benutzung den Vorteil, dafs der überschüfsige Alkohol l zurückgewonnen werden kann, und dafs die Entfernung der Mineral keine Schwierigkeiten bereitet. Insbesondere ist sie dort zu empfehlen koncentrierte Mineralsäuren die Produkte zerstören können. An diese suche werden wir sogleich die von ANSCHÜTZ reihen, welche sie auf glücklichste ergänzen, indem sie jetzt die Darstellung solcher sauren l leicht ermöglichen, bei denen die Anhydride der betreffenden Säuren sich doch sonst hierzu so trefflich eignen (siehe Seite 529), nicht zu lich sind.

Bei Anwendung von 1 Teil Benzoesäure und 4 Teilen absolutem Al wurden beim Sättigen mit salzsaurem Gas 73 % der Theorie an Este halten. Wird 1 kg Benzoesäure mit 1 Liter 96 prozentigem Alkohol 400 g konzentrierter Schwefelsäure, was, wie wir sehen werden, überreich ist unter Umschütteln 10—12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so die Ausbeute nach ERDMANN auf 75 %. FISCHER kocht nun 50 g Be säure mit 100 g absolutem Alkohol, welcher 3 % gasförmige Salzsäure hielt, 2 Stunden am Rückflufskühler. Dieses ist sein so empfehl wertes Verfahren für die Esterdarstellung, wenn Salzsäure Anwendung kommen soll. Dann wurde der gröfste Teil des Alko auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit der fünffachen M Wasser versetzt, mit fester Soda neutralisirt, das abgeschiedene Öl au äthert, mit Kaliumkarbonat getrocknet, und fraktioniert. Ausbeute 7 der Theorie. Durch Anwendung gröfserer Alkoholmengen kann die Ausb zwar noch etwas gesteigert werden, aber das Verfahren wird dadurch k spieliger und unbequemer. Derselbe Versuch mit 1 % Salzsäure wieder gab 64,5 % der Theorie an Ausbeute. Danach ist es also nicht ratsa die Salzsäure unter 3 % zu nehmen. Noch bequemer und vorteilhafter auch nach FISCHER und SPEIER die Anwendung von Schwefelsäure. 5

[1] *B.* 27. 127. — [2] *B.* 28. 3252.

re, 100 g absoluter Alkohol und 10 g konzentrierte Schwefelsäure Stunden unter Rückfluſs gekocht. Ausbeute fast 90 $^0/_0$ der Theorie. htigt man die unvermeidlichen Verluste, so kann man nach FISCHER ıſs die Esterbildung unter diesen Bedingungen nahezu quantitativ und da der im Überschuſs angewendete Alkohol gröſstenteils wieder werden kann, so ist dieses Verfahren für die Praxis gewiſs am u empfehlen. Noch eine bedeutende Anzahl sonstiger Säuren sind a nach gleicher Methode geprüft, und die Erfolge tabellarisch zu-astellt worden.

den in Wasser löslichen oder doch nicht ganz unlöslichen Derivaten olsäure, Weinsäure u. s. w. wurde die Reaktionsflüssigkeit direkt ıgeres Schütteln mit gepulvertem kohlensauren Kalium neutralisiert, ten Kaliumsalze durch Zusatz von Äther gefällt, das Filtrat, das Gesamtmenge des gebildeten Esters enthalten muſste, auf dem ıde vorsichtig eingedampft, und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. ständlich kann man auch nach dem Neutralisieren zuerst den Alkohol verdampfen und dann mit Äther fällen. Sie fanden so, daſs ige Salzsäure bei der Äpfel- und Weinsäure sehr gute Resultate ıd empfehlen die Methode deshalb auch für diese Säuren.

Veresterung der Schleimsäure durch Behandlung von Alkohol unter ron Salz- oder Schwefelsäure soll nach LIMPRICHT[1] nicht gelingen. uud SPEIER fanden aber das Gegenteil. Allerdings wird die Ope-ırch die geringe Löslichkeit der Schleimsäure erschwert, denn selbst ſstündigem Kochen erreicht die Ausbeute an Ester noch nicht die er Theorie. Deshalb ist hier das Verfahren von MALAGUTI,[2] näm-Schleimsäure in warmer konzentrierter Schwefelsäure zu lösen und ng in Alkohol einzutragen, vorzuziehen. Er verfährt dazu so, daſs l der Schleimsäure in 4 Teilen warmer Schwefelsäure löst, bis das schwarz geworden ist, das er nach dem Erkalten in 4 Teile abso-kohol gieſst, aus dem dann der Ester auskrystallisiert.

Bezug darauf, daſs FISCHER und SPEIER die Veresterung der Wein-it 1 procentiger alkoholischer Salzsäure an Stelle des vorangehend ausführlich mitgeteilten Verfahrens von ANSHÜTZ und PICTET em-äuſsern sich ANSCHÜTZ und DRUGMAN[3] dahin, daſs bei der Esteri-mittels Alkohol und Salzsäure es sich erstens um die Esterbildung, ːitens auch um die Reingewinnung des entstandenen Esters handelt. ɪweifelhaft verlangt, wie ANSCHÜTZ und DRUGMAN anerkennen, das ːn von FISCHER und SPEIER infolge der Anwendung der nur 3 pro-Salzsäure bedeutend weniger Zeit gegenüber der früher allgemein deten Esterifikation mit konzentrierter alkoholischer Salzsäure, wie h ANSCHÜTZ und PICTET mit der gewöhnlichen Weinsäure aus-Die mit Salzsäuregas gesättigte alkoholische Weinsäurelösung wurde ihnen 24 Stunden stehen gelassen, und dann nach Abdestillieren ːohol und wässeriger Salzsäure von neuem mit Alkohol und Salzsäure-ıandelt.

ıders liegt es aber nach ANSCHÜTZ bei der Estergewinnung. FISCHER EIER destillieren in der Regel nach Beendigung der Esterifikation

[1] Ann. 165. 254. — [2] *Ann. Ch. Ph.* 2. 63. 86. — [3] *B.* 30. 2650.

den Alkohol zur Hälfte oder zu drei Vierteln ab, verdünnen den Rüc
mit der fünf- bis sechsfachen Menge Wasser, neutralisieren mit So
ziehen mit Äther aus. Bei den Oxysäuren, wie Glykolsäure und Wei
muſs die Reaktionsflüssigkeit sogar durch längeres Schütteln mit gepul
kohlensauren Kalium neutralisiert, und sollen die gelösten Kaliumsalze
Äther gefällt, das Filtrat vorsichtig eingedampft und der Rücksta
Vakuum fraktioniert werden. An Stelle dieser verschiedenen Maſsn
zur Estergewinnung kann man nun nach ANSCHÜTZ häufig mit beso
Vorteil die unmittelbare Destillation des Rohesters unter stark vermin
Druck treten lassen. Dadurch wird die Estergewinnung ebenfalls wes
abgekürzt und darin sah ANSCHÜTZ seiner Zeit den Fortschritt gegenü
früheren Arbeitsweise.

Das Verfahren hat dann durch ANSCHÜTZ und DRUGMAN die
erwähnte Erweiterung dahin erfahren, daſs man mit seiner Hilfe le
sauren Estern der Dikarbonsäuren neben den Neutralestern kommen
Die Gewinnung von sauren Estern auf dem Wege des Salzsäureeinleit
nicht ganz neu, so liefert Äpfelsäure, wie lange bekannt ist, auf
Wege einen sauren Ester[1], dessen Calciumsalz alkohollöslich ist, u
seiner Reindarstellung dient. Auch der saure Ester der Camphora

$C_6H_{10}\begin{matrix}\diagup O \\ \diagup CO \\ < COO.CH_3 \\ \diagdown COOH\end{matrix}$ bildet sich bei dieser Behandlungsweise neben der

tralen Ester $C_6H_{10}\begin{matrix}\diagup O \\ < CO \\ \diagdown (COO.CH_3)_2\end{matrix}$. Es ist das ja nicht wunderbar,
eben diese Art der Veresterung nicht quantitativ verläuft.

ANSCHÜTZ und DRUGMAN verbinden nun für die Darstellung
Ester mittels Salzsäure die Esterbildung nach FISCHER und SPEIER u
Estergewinnung nach ANSCHÜTZ und PICTET derart, daſs auf diese
die neutralen Ester und die sauren Ester, wenn sich letztere unter v
dertem Druck unzersetzt destillieren lassen, nebeneinander in einer Op
bereitet werden können. Daſs dies manchmal gelingt, hat ANSHÜTZ
früher bei der Auffindung des sauren Oxalsäureesters[3] gezeigt, der be
lich höher, als der neutrale Oxalsäureäthylester unter stark vermin
Druck unzersetzt destilliert. Dabei muſs aber das Verfahren der Esterl
nach FISCHER und SPEIER bequemer als ihr altes Verfahren gestatten,
Änderung der Konzentration und der Wirkungszeit der verdünnten al
schen Salzsäure den Grad der Esterifikation so zu beeinflussen, daſs
lichst viel saurer Ester entsteht. Auch bietet die Anwendung verd
alkoholischer Salzsäure bei ungesättigten Dikarbonsäuren den Vorzug
die Bildung von Chlorwasserstoff-Additionsprodukten an sie und ihre
vermieden wird.

Aus Itakonsäure erhielten sie so bei kurz andauerndem Erhitze
$^1/_2$ prozentiger methyl- oder äthylalkoholischer Salzsäure neben den ne
Estern die früher noch nicht gewonnenen sauren Ester, einheitliche I

---

[1] *Cr.* 33. 227. — [2] *B.* 28. 321.
[3] *B.* 16. 2412.

en Itakon-α-alkylestersäuren entstehen, wie sie feststellten, auch
n von Methyl- und Äthylalkohol mit Itakonsäureanhydrid, eine
ie bei Dikarbonsäuren, die kein Anhydrid zu bilden vermögen,
iure und Mesakonsäure ja aber nicht zur Verfügung steht, deren
sie jedoch nun ebenfalls mit Leichtigkeit zu gewinnen gelehrt

e) Schwefelsäure. (Benzolsulfosäure.)

iben im vorangehenden, um Vergleiche mit dem Salzsäurever-
rmöglichen, schon mehrmals die Anwendung der Schwefelsäure
gehabt.

mutzung führt, wenn man von Salzen ausgeht, zu sehr guten
Dieses wird man immer thun, wenn die Salze bequemer als die
n zugänglich sind (siehe weiterhin beim malonsauren Calcium).
die Salze möglichst fein, weil dieses für den gleichmäfsigen
Reaktion und gute Ausbeute von grofsem Vorteil ist.[1] Ver-
s im Anschlufs an seine technischen Erfahrungen scheinen, als
bei dieser Methode sehr angebracht sein wird, selbst wenn es sich
ter komplizierterer Säuren handelt, den Ester aus dem Gemisch
uftverdünnten Raume abzudestillieren. Die niedrigere Temperatur
nlafs, den die Schwefelsäure zu Nebenreaktionen geben kann,
, und es wird keine schweflige Säure auftreten.

und Puchot[2] versetzten eine Mischung von 378 g trockenem
Kalium in kleinen Stücken und 180 g Propylalkohol nach und
Jmrühren mit 295 g Schwefelsäure. Nachdem etwas mehr als $^3/_4$
säure zugesetzt war, trat freiwilliges Sieden ein, worauf die Flüssig-
zwei Schichten, eine obere ätherische und eine untere Salzmasse,
ch Zusatz des Restes der Schwefelsäure wurde erkalten gelassen
die Flüssigkeit und der Rückstand mit Wasser behandelt. So

Calciumsalz der Säure aus. Er kochte monochloressigsaures Natrium
Cyankalium.

$$CH_2<^{Cl}_{COONa} + KCN = CH_2<^{CN}_{COONa} + KCl.$$

Nach Zugabe der nötigen Quantität Natronlauge kam er durch w
Kochen zu einer Lösung von malonsaurem Natrium.

$$CH_2<^{CN}_{COOH} + 2H_2O = CH_2<^{COOH}_{COOH} + NH_3.$$

Aus der mit Salzsäure neutralisierten Lösung fällte er die Säu
Calciumsalz. Das Calciumsalz trocknete er bei 150°, setzte die vierfach
Esterbildung notwendige Menge an absolutem Alkohol und die auf
Calcium berechnete Menge konzentrierter Schwefelsäure zu und erhitzt
Mischung 24 Stunden auf dem Wasserbade. Nachdem vom Calcium
abfiltriert war, wurde durch Destillation aus dem Wasserbade der g
Teil des Alkohols wiedergewonnen und durch Wasserzusatz der Ester
geschieden. Die Ausbeute beträgt 40—50% der theoretischen. Die
stellung dieses Esters mittels Salzsäure aus dem Calciumsalz ist uns b
bekannt.

Wir kommen nun zur Veresterung (?) des Naphtols und ähnlicher Ph
mittels Schwefelsäure. In ihnen verhält sich somit das direkt am
sitzende Hydroxyl, welches sonst nach Art alkoholischer Hydroxyle re
wie wenn es sich in einer Karboxylgruppe befände.

Wie Henriques[1] bekannt gegeben hat, lassen sich also die A
äther des Naphtols durch mehrstündiges Erwärmen äquivalenter M
α-Naphtol, Äthylalkohol und Schwefelsäure im Ölbade auf 140° leicht
stellen. Im Anschlufs an diese Mitteilung wurden z. B. von Gattermann
zur Darstellung des α-Naphtolmethyläthers

$$C_{10}H_7-O-CH_3$$

25 g α-Naphtol, 25 g absoluter Methylalkohol und 10 g konzent
Schwefelsäure am Rückflufskühler 4 Stunden im Ölbad auf 125° er
Bei der Darstellung von Methyläthern empfiehlt sich eine Druckerhö
durch eine kleine vorgelegte Quecksilbersäule, was bei den Äthyläthern
erforderlich ist. Bei diesen kann man sogar bis 140° erhitzen. Das
aktionsgemisch wird in Wasser gegossen, die obere Schicht zur Entfern
von etwas unangegriffenem Naphtol mit verdünntem Alkali gewaschen
dann rektifiziert. Man erhält so mindestens eine dem angewandten Napl
gleiche Gewichtsmenge des Äthers.

Diese Methode ist früher auch schon von Liebermann und Hag
ganz ähnlich benutzt worden. Da sie aber Salzsäure anwandten und die T
peratur beim Arbeiten im offenen Gefäfse nicht genügend steigern konnt

[1] *Ann.* 242. 72. — [2] *B.* 15. 1428.

nur Ausbeuten von etwa 10 %, kamen auch selbst im Einschlufs-
f 60 %. Folglich erweist sich als Hauptvorzug der Schwefel-
ar Salzsäure in diesem Falle der, dafs man bei höherer Temperatur
lufsrohr arbeiten kann.

ist Schwefelsäure zur Veresterung komplizierter Alkohole ge-
lche Ester können aufserdem manchmal durch Erhitzen dieser
it Säureanhydriden erhalten werden, aber Säurechloride sind hier
ıdbar, weil die bei der Reaktion frei werdende Salzsäure die
rstört.) BERTRAM[1] hat nämlich gefunden, dafs die Bildung ihrer
er schon bei niedriger Temperatur aufserordentlich leicht von
t, wenn man die organischen Säuren auf die Alkohole unter
r kleinen Menge von Mineralsäuren wirken läfst.
Teile Terpineol, Linalool, Menthol u. s. w. werden z. B. mit
Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. unter Zusatz von 5—10 Teilen
re (oder Salpetersäure) gemischt.
i darf die durch Abkühlen zu mäfsigende Temperatur 20—25°
teigen, da sonst Abspaltung von Kohlenwasserstoffen aus den
intritt. Nach beendeter Reaktion verdünnt man zur Abscheidung
mit Wasser. Will man auf diesem Wege Valeriansäure- oder
ster darstellen, so mufs man aber doch schliefslich bis gegen 80°

uren, welche beim Kochen mit Alkoholen allein schon zur Ver-
igen, wird Schwefelsäure diesen Vorgang bereits in der Kälte
. So stellte ASHAN[2] den Methylester der Tetrahydrobenzoesäure
fs er ein Volum der Säure in 2,5 Volumen Methylalkohol löste
2 Volumina konzentrierte Schwefelsäure zusetzte. Nach mehr-
Stehen in der Kälte schüttelt man mit Äther aus, behandelt mit
wäscht, trocknet, destilliert den Äther ab, und treibt den Tetra-
säuremethylester im Kohlensäurestrom über.
ıschlufs hieran stellten EINHORN und WILLSTÄTTER[3] den Methyl-
Γ^{a} - Δ^{2} - 1,4 - Äthylcyklopentankarbonsäure und ähnlicher Säuren
sie diese in gleichem Verhältnis mit Methylalkohol und Schwefel-
ten. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark, und an der Oberfläche
h sofort eine beträchtliche Schicht eines hellen Öles an, welches
ıt. Nach mehrstündigem Stehen trägt man in Eiswasser ein und

rfuhren bereits im vorangehenden Abschnitt, der sich mit der
eschäftigte, dafs MALAGUTI Brenztraubensäure in konzentrierter
re zu lösen, und hernach zu ihrer Veresterung dieses Gemisch
ohol zu giefsen empfiehlt.
ıt man sich nun in der Lage, den Ester einer Säure darstellen
welche ihrerseits in einer konzentrierten Lösung von Schwefel-
ınnen wird, so wird man gewifs am besten diese Lösung
en Alkohol giefsen. Zur Darstellung des Acetondikarbonsäure-

-P. 80711. — [2] *Ann.* 271. 239. — [3] *Ann.* 280. 133.

ı Methylester der Gallussäure zu kommen, mischt man 40 kg
Gallussäure[1] und 80 kg Methylalkohol langsam mit 4 kg kon-
ıhwefelsäure, und erhält diese Mischung 8 bis 10 Stunden in
eden. Man läſst dann über Nacht stehen, destilliert den Methyl-
völlig ab, und vermischt den Rückstand mit 50 Liter kaltem
:ht den sich in Krystallform abscheidenden Ester mit wenig
trocknet ihn bei 60—80°.
ıser auf manchen Ester zersetzend wirkt, wie wir von der
wissen, vermied BÖTTINGER[2] die ungünstige Einwirkung des-
Iachdem er ein Gemisch gleicher Raumteile von Brenztrauben-
kohol vorsichtig mit dem halben Volum konzentrierter Schwefel-
t und das völlige Erkalten der Lösung abgewartet hatte, goſs
ionsgemisch in Äther, der auf Wasser schwamm. Dieser hinter-
ıch dem Verdunsten den Brenztraubensäureäthylester, der nach
ıtändig ist, daſs er, mit Wasser in Berührung, in kurzer Zeit
ponenten zerfällt.
.TINGER[3] α-Oxyuvitinsäure in Methylalkohol löste und kon-
ıwefelsäure zutröpfelte, welche die Säure teilweise abschied,
emisch beim Erwärmen auf 50° wieder völlig flüssig, und die
vollzog sich in gewünschter Weise. HOUGOUNENG[4] giebt im
MARKOWNIKOFF an, daſs derartige Esterifizierungen sich in
eit zu vollziehen vermögen. Er erhielt, als er gleiche Moleküle
zsäure und Amylalkohol unter Zusatz von sehr wenig Schwefel-
Minuten zum Sieden erhitzte, durch Eingieſsen in Wasser
rünschten Ester. Wahrscheinlich wird auch hier die Lage der
pe zu dem sonstigen Atomkomplex der Säure das Ausschlag-
rem diesbezüglichen Verhalten sein.

Benzolsulfosäure.

.men nun zu der sehr merkwürdigen Beobachtung von KRAFFT
laſs, wenn in der Schwefelsäure $SO_2{<}^{OH}_{OH}$ die eine Hydroxyl-
einen aromatischen Rest wie Phenyl oder Naphtyl vertreten
haltene $SO_2{<}^{C_6H_5}_{OH}$ oder $SO_2{<}^{C_{10}H_7}_{OH}$ Benzol- oder Naphtolsulfo-
: Schwefelsäure selbst, sowohl zur Äther- wie auch Esterbildung
. Wir geben im folgenden ihre Beobachtungen im Zusammen-
, weil sie besser verständlich sind, wenn wir auch die Äther-
, uns nur auf die Esterbildung zu beschränken, mit heran-

und ROOS[5] haben also in der Benzolsulfosäure (Benzol-
Paratoluolsulfosäure und anderen durch ihre Beständigkeit und
nschaften hierzu geeigneten Sulfosäuren) das ihnen zufolge ge-
tel zur Darstellung von einfachen sowohl wie gemischten

. 45786. — [2] *B.* 14. 317.
345. — [4] *B. Par.* 45. 328.
: 69115 u. *B.* 26. 2823.

Äthern gefunden. Die Bildung des gewöhnlichen Äthers verläuft nachweislich in zwei Phasen:

$$SO_2<^{OH}_{OH} + C_2H_5.OH = SO_2<^{O.C_2H_5}_{OH} + H_2O$$

und

$$SO_2<^{O.C_2H_5}_{OH} + C_2H_5.OH = SO_2<^{OH}_{OH} + {}^{C_2H_5}_{C_2H_5}>O.$$

Bei aller überraschenden Ähnlichkeit, die ihr Verfahren, welches stehende Gleichungen wiedergeben

$$SO_2<^{OH}_{C_6H_5} + C_2H_5.OH = SO_2<^{O.C_2H_5}_{C_6H_5} + H_2O$$

und

$$SO_2<^{O.C_2H_5}_{C_6H_5} + C_2H_5.OH = SO_2<^{OH}_{C_6H_5} + {}^{C_2H_5}_{C_2H_5}>O,$$

mit dem seit Jahrhunderten geübten und scheinbar nicht mehr verbess fähigen Prozeſs der Äthergewinnung aus Schwefelsäure und Alkohol. hat es vor diesem älteren Verfahren nach ihnen doch Vorzüge. B uralten Methode liefert die Schwefelsäure infolge von Oxydationspro etwas schweflige Säure, und sie wird durch das vom Prozeſs gelieferte W schon nachdem ein nicht sehr bedeutendes Vielfaches von ihr an Al zugeflossen ist, so weit verdünnt, daſs der Prozeſs unterbrochen werden Die Sulfosäuren, in denen die eine für den Ätherbildungsprozeſs nutzlos labile Hydroxylgruppe der freien Schwefelsäure durch ein an die Sulfog festgebundenes negatives Radikal ersetzt ist, zeigen diese Übelstände zumal sie das Wasser weit leichter als die Schwefelsäure bei der Reak temperatur wieder abgeben. So vermag die Benzolsulfosäure mehr al Hundertfache ihres Gewichtes an Äthylalkohol in Äthyläther überzu

Läſst man zu Benzolsulfosäure bei ca. 150° Methylalkohol fließ entweicht ein regelmäſsiger Strom von Methyläther, ebenso erhält m 130° aus dem Propylalkohol den Propyläther. Um Methylpropyläther erhalten, läſst man eine Mischung von überschüssigem Methylalkohol Propylalkohol durch eine möglichst hohe auf 125—130° erwärmte Sc von Benzolsulfosäure hindurchgehen. Das Destillat wird der gleichen handlung unterworfen, bis man an der Abtrennung einer genügend g Wassermenge die hinlängliche Ätherbildung erkennt. Durch Frakti reinigt man ihn schlieſslich.

Eine untere Temperaturgrenze für die Ätherbildung bei Sulfosäure schwer anzugeben. Man wird zur Fortschaffung des Wassers oberhalb arbeiten, aber nicht zu hoch gehen, damit nicht reichliche Olefinbildung gar Zersetzung der Sulfosäure eintritt.

Wie sie[1] weiter gefunden haben, kann man aber auch Säureester solcher aromatischer Sulfosäuren darstellen, womit wir wieder auf eigentliches Thema kommen, indem man auf sie Alkohole und Karbons sowie Phenole im weitesten Sinne gemeinsam einwirken läſst. Fügt nach ihnen eine Säure oder ein Phenol und einen Alkohol zu einer

[1] *D. R.-P.* 76574.

ılfosäure hinzu, dann entsteht zunächst der Ester dieser letzteren, ' erfolgt unverweilt durch die anwesende Säure Umsetzung wiederum ure und dem Ester der entsprechenden Säure oder dem Äther ı.

man beispielsweise eine Mischung von Essigsäure und Äthyl- β-Napthalinsulfosäure, die auf 115—135° erhitzt ist, in kon- n Strome zufliefsen, dann enthält das Destillat Essigsäureäthylester ır nebst Essigsäure und Alkohol, während die Sulfosäure immer eneriert wird. Bei dieser Esterbildung treten also folgende zwei en ein:

$$C_{10}H_7-SO_2.OH + C_2H_5.OH = C_{10}H_7.SO_2.O.C_2H_5 + H_2O$$

$$\cdot SO_2.O.C_2H_5 + CH_3-COOH = CH_3-COO.C_2H_5 + C_{10}H_7.SO_2.OH.$$

mit Hilfe des Sulfosäureprozesses in kontinuierlichem Betriebe ge- rohen Essigester sind ausser Wasser noch Essigsäure und Alkohol t. Äthyläther tritt bei Verarbeitung äquivalenter Mengen Alkohol in nur äufserst geringem Mafse auf.

ı ebenso bekommt man auch die Ester anderer Säuren; z. B. liefsenlassen einer Mischung von Buttersäure und Äthylalkohol zu insulfosäure bei etwa 125—135° den Buttersäureäthylester.

er Darstellung höherer Ester kann man im luftverdünnten Raume Flüssige Säuren läfst man in Mischung mit den Alkoholen ein- ıhrend man feste zweckmäfsig gesondert zufügt.

esäure wird z. B. in Benzoesäureäthylester umgewandelt, wenn man Mischung mit dem gleichen Gewicht einer Sulfosäure bei 120 bis ylalkohol in mäfsigem Überschufs hindurchleitet. Der bei 213° ster findet sich aber nur zum Teil im Destillat, und kann der im efäfs gebliebene Anteil aus der erkalteten Reaktionsmasse durch ı Wasser abgeschieden und durch Abhebern isoliert werden. Die ist nach dem Verjagen des zugeführten Wassers sofort wieder .

Methode eignet sich auch, worauf die Erfinder mit Recht besonders zur Esterifizierung solcher vorzugsweise aromatischen Verbindungen, Schwefelsäure nicht benutzt werden kann, weil deren Fähigkeit ı aus den zur Anwendung kommenden aromatischen Körpern als ukt zu bilden, störend auftritt. Im Gegensatz zur Schwefelsäure ch die Sulfosäuren nur esterifizierend einwirken und keine Sulfo- hr bilden. Nur ausnahmsweise und in der Regel erst bei hohen ren stören sie durch Sulfonbildung den Esterifizierungsprozefs.

ssen sich denn in der beschriebenen Art ganz wie die Karbonsäuren, aphtole, Dioxybenzole u. s. f. und deren Homologe und Substitu- cte, desgleichen aromatische Alkohole wie Benzylalkohol und auch Oxysäuren esterifizieren oder in Äther überführen. Das sind ı Fälle, in welchen Schwefelsäure öfters nicht mehr verwendbar

hält man aus Phenol unter Vermittelung von β-Naphtalinsulfo- n Durchleiten von Methylalkohol bei 120—140° das Anisol H_3 beim Durchleiten von Äthylalkohol das Phenetol $C_6H_5.O.C_2H_5$.

Auch Dioxybenzole wie das Resorcin $C_6H_4<^{OH}_{OH}$ lassen sich ätherifizieren. Während aber bei den Karbonsäuren schon bei An von 1—2 Mol. des betreffenden Alkohols eine gute Ausbeute an Est tiert, bedarf es für die Ätherifizierung der Phenole meist eines Überschusses der Alkohole; für Resorcin etwa des achtfachen Gew Methylalkohol. Während bei den Karbonsäuren auch unter weniger Bedingungen neben den Estern die Äther (z. B. neben Essigsäure der Äthyläther) in nur sehr geringer Menge entstehen, wird aber z. B Phenetol Äthyläther leicht in reichlicher Menge gebildet.

f) Schweflige Säure.

WÖHLER[1] macht die merkwürdige Mitteilung, daſs der Ester der säure nicht entsteht, wenn man eine Lösung von Opiansäure in Alko salzsaurem Gas sättigt. Es schied sich dabei nichts ab, und bei dunsten blieb unveränderte Opiansäure zurück. Er entsteht nach ih ganz leicht, wenn man eine warme Alkohollösung von Opiansäu schwefligsaurem Gas sättigt. Nachdem man hernach die Flüssigkeit Verdunsten etwas konzentriert hat, krystallisiert der Opiansäureeste Erkalten heraus.

g) Thionylchlorid.

Wir erfuhren Seite 538, daſs das Phosgengas $COCl_2$ zur Gew von Salicylsäurephenylester brauchbar sein soll. Hierzu kann auch d seiner Konstitution nach so ähnliche $SOCl_2$ das Thionylchlorid dien dem man folgender Art arbeitet. Man erhitzt ein Gemisch von 236 Thionylchlorid[2] mit 276 Teilen Salicylsäure und 188 Teilen Phenol 2 Stunden auf 100—110°. Unter Entweichen von schwefligsaurem salzsaurem Gas bildet sich Phenylsalicylat, wohl nach der Gleichung

$$C_6H_4<^{OH}_{COOH} + C_6H_5.OH + SOCl_2 = C_6H_4<^{OH}_{COO.C_6H_5} + 2HCl + S$$

welches durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird.

Falls das Verfahren wirklich praktische Anwendung findet, w gewiſs, wie beim Phosgenverfahren, salicylsaures Natrium und Phenol die praktisch benutzten Ausgangsmaterialien sein. Vielleicht wirkt Th chlorid nicht wie Phosgengas (Seite 538) auf die Hydroxylgruppe der S säure ein, und beruht darauf der technische Wert des Verfahrens.

Umsetzung von Salzen mit halogenisierten Kohlenwasserstoffen ätherschwefelsauren Salzen, Ätherphosphorsäure und Dimethyl

Verwendung halogenisierter Kohlenwasserstoffe.

Zu Beginn des Kapitels über gemischt halogenisierte Körper wir bereits vieles über die voneinander abweichende Reaktionsfähigke

[1] *Ann.* 50. 5 (1844). — [2] *Französ. Brevet* 223188.

ɔgenisierter Verbindungen (siehe Seite 425). Hier haben wir in
f die Veresterung besonders anzuführen, daſs, wenn man Methyl-
ster darstellen will, Methyljodid CH_3J und Benzyljodid C_6H_5
am leichtesten reagierenden halogenisierten Kohlenwasserstoffe
inen.

alzen finden Silbersalze, Bleisalze, Kalium- und Natriumsalze
. Die ältere Annahme, daſs Silbersalze als die geeignetsten zu
ind, trifft nicht zu.

hitzt für die Esterdarstellung das Gemisch von Salz und Halogen-
ückfluſskühler oder, wenn es nötig ist, im Einschluſsrohr.

er pflegt die Silber- und Bleisalze an der Pumpe, nach dem
mit Wasser, mit Alkohol und dann mit trocknem Äther zu
Diese, ohne Anwendung von Wärme, wasserfrei erhaltenen Salze
rdentlich umsetzungsfähig, so daſs man gut thut, sie ihrerseits mit
will man eine höhere Temperatur erzielen mit Alkohol, Benzol
übergieſsen, bevor man das Halogenalkyl zugiebt. Man benutze
in ungenügender Weise in dieser Art getrocknete Silber- oder
denn wenn ihnen noch Wasser anhaftet, pflegt die Ausbeute an
verschlechtert zu werden.

a) Silbersalze und Halogenkohlenwasserstoffe.

'erwendung der Silbersalze für diesen Zweck rührt von HOFMANN
ANN und CAHOURS[1] gewannen nach diesem Verfahren als die
Akrylalkohol synthetisch in Form seines Oxalsäureesters, indem
res Silber auf Jodpropylen wirken lieſsen, und hernach den Ester

$$2C_3H_5J + C_2O_4Ag_2 = C_2O_4.(C_3H_5)_2 + 2AgJ.$$

Milderung der Einwirkung übergossen sie das Silbersalz mit
Äther.

die Silbersalze der Phenole sind zu solchen Umsetzungen recht
So berichten BRASCH und FREYSS[2], daſs das Silbersalz des Nitro-
h schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl vollkommen
ährend das Kaliumsalz selbst am Rückfluſskühler nicht reagiert.
lieſs sich auch mit diesem im Einschluſsrohr durch vierstündiges
uf 100° eine Umsetzung erzwingen, wie denn überhaupt für die
g der Phenole zur Zeit Kalium- und Natriumsalze (siehe bei diesen)
s Silbersalze sind.

R und JUGILEWITSCH[3] führten, nachdem ein Vorversuch gezeigt
Benzylchlorid mit phtalsaurem Silber nicht in Reaktion gebracht
nn, die Umsetzung mittels des Jodides herbei. Reibt man die
rper in berechneter Menge zusammen, so tritt Erwärmung ein.
dung der Reaktion erhitzt man zweckmäſsig noch 1—2 Stunden
Wasserbade, bis der Geruch nach Benzyljodid verschwunden ist.

102. 188. — [2] *B.* 24. 1961. — [3] *B.* 30. 780.

Durch Extrahieren mit Alkohol wird der Ester vom Jodsilbe
dem er hernach auskrystallisiert.

Wendet man das Benzyljodid in feuchtem Zustande an,
statt des neutralen Esters oder neben demselben den saur
Benzylester. Durch Lösen in verdünnter Natronlauge und
erhält man diesen rein.

Ebenso wie Benzylchlorid, reagiert auch p-Nitrobenzylch
phtalsaurem Silber, weshalb die Darstellung des Esters m
benzyljodids bewirkt werden mufste. Man erhält es durch
p-Nitrobenzylchlorid mit Jodkalium in alkoholischer Lösung.
Jodides vom Schmelzpunkt 127° wurden mit 1 Mol. phta
2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, und diese Mischung d
extrahiert, aus dem der Ester

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup COO-CH_2-C_6H_4.NO_2\\ \diagdown COO-CH_2-C_6H_4.NO_2\end{matrix}$$

auskrystallisierte. Die Darstellung dieser Ester mittels Phtalyl
wir Seite 531 kennen.

SEIDEL[1] teilt mit, dafs, wenn man das Silbersalz der Ful
Jodäthyl am Rückflufskühler kocht, eine Veränderung kaum
ist, dafs man dagegen den Ester $C_3H_2N_3O_2(OC_2H_5)$ quantitati
man das Salz mit Jodäthyl im Einschlufsrohr nur wenige
80—90° erwärmt.

Sind Silbersalze anormal zusammengesetzt, dann ist mit
betreffende Ester oder Äther in manchen Fällen nicht zu erh
die Verhältnisse z. B. beim Orthooxychinolin, dessen Natrium
diesem) ihn aber mühelos liefert.

Auch geben Silbersalze und Natriumsalze nicht imme
sondern in manchen Fällen isomere Ester. Lange bekannt
verschiedene Produkte erhält, wenn man Ester der Blausäure
oder Cyansilber darstellt, nämlich Cyanide und Isocyar
Tautomerien sind auch beim Pyridon, Karbostyril und
beobachtet.

b) Bleisalze und Halogenkohlenwasserst

Auch Bleisalze und Silbersalze geben nicht immer d
So erhielt STRECKER[2] durch Erhitzen von Xantinsil
ein Methylxanthin, welches mit dem Theobromin nic
FISCHER[3] kam dagegen zu diesem, als er an Stelle de
salzes das krystallinische Bleisalz anwandte. Das bei 13
wurde mit der $1^1/_4$ fachen Gewichtsmenge Jodmethyl
12 Stunden auf 100° erhitzt. Es findet vollständige U
der Röhreninhalt ist in eine fast trockene, durch Jodblei
Masse verwandelt. Er wurde mit Wasser ausgekoch
nachdem durch Schwefelwasserstoff ein wenig Blei ausg
Übersättigen mit Ammoniak eingedampft, worauf sich

[1] *B.* 25. 431. — [2] *Ann.* 118. 172. — [3] *B.* 15. 454.

ıhlag wird nach dem Erkalten filtriert, mit Wasser, Alkohol schen und bei 125° getrocknet. Erhitzt man 3,6 g dieses ; Jodmethyl und 3 ccm Äther im geschlossenen Rohr 100—110°, so geht beim Auskochen des Röhreninhaltes gebildete Dimethylderivat in Lösung und scheidet sich aus ın Flüssigkeit beim Erkalten krystallisiert aus. Ausbeute der Theorie. Aufser auf diesem trockenen Wege gelingt Dimethylierung auf nassem Wege mit dem Kaliumsalz (siehe ıschnitt).

.liumsalze und Halogenkohlenwasserstoffe.

rwendung von Kaliumsalzen zur Estergewinnung kann man rt verfahren. Man läſst erstens das Kaliumsalz der Säure l wirken, und kommt so zu den eigentlichen Estern. Auch ımalkoholat darstellen, und dieses auf Säurechloride wirken eits bei diesen Seite 531 besprochen wurde. Weiter verıenole in ihr Kaliumsalz und setzt diese mit Halogenalkyl ewinnung von Phenoläthern, selbst wenn es sich um die von ihnen handelt, stets zum Ziele führendes Verfahren, lchen Fällen Kalium (nicht Natrium) oder die Legierung von rium zu Hilfe nimmt.

man auf diesem Wege zu sauren Estern der Dikarbonsäuren .thern von Diphenolen (Resorcin u. s. w.) kommen. Man löst kohol und setzt die für den beabsichtigten Zweck berechnete bezw. Natriumalkoholat, die also nur zur Bildung des sauren und sodann das Jodalkyl hinzu.

von Säuren oder genügend sauren Phenolen aus, so stellt ısalze nicht erst als solche dar, sondern neutralisiert die ı mit der nötigen Menge Kaliumoxydhydrat oder -karbonat,

wobei das in Alkali unlösliche Dimethylderivat sich krystallinis
Oder sie verwandten eine methylalkoholische Lösung und erh
Stunden auf 100—110°. Schwieriger ist es, die Methylierun
dafs das Monomethylderivat entsteht. Es gelingt aber, wenn
Jodmethyls nur 1 Mol. entspricht, bei niedriger Temper
alkalischer, wässerig-alkoholischer Lösung. Wird dagegen
Überschufs angewandt, so entsteht auch hier, allerdings recht
Dimethylderivat. Dementsprechend werden für die Bereitu
methylproduktes 10 g Oxydichlorpurin in 40 g Wasser un
gelöst, dann mit 40 ccm Alkohol vermischt, und in einer
gekühlt. Dazu giebt man 7 g Jodmethyl und läfst die Misch
stehen. Bei zeitweisem Umschütteln geht das Jodmethyl in 5
in Lösung. Man läfst die klare Lösung noch 48 Stunden i
stehen, filtriert von einem kleinen Bodensatz ab, und verdampf
auf dem Wasserbade. Aus der wässerig-alkalischen Lös
Monomethylprodukt durch Essigsäure krystallinisch aus. A
der Theorie.

Einfacher stellt sich natürlich die Ätherifizierung weniger
Körper auf diesem Wege.

2 kg Nitrothymol[1] $\begin{matrix}(1)\,CH_3\\(6)\,NO_2\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}OH\ (3)\\C_3H_7\ (4)\end{matrix}$ werden z. B. n
(bezw. 4 kg Natron) in Nitrothymolalkali übergeführt, und in d
den Menge Alkohol gelöst. Um das überschüssige freie Alkali
welches schädlich wirken mufs, wird dann so lange Kohlendiox
bis es in das Karbonat verwandelt ist. Zur alkoholischen L
nun 7 kg Chloräthyl hinzugefügt, worauf einige Stunden im A
hitzt wird. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkoho
der Äthyläther des Nitrothymols $\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}O.C_2H_5\\C_3H_7\end{matrix}$ aus.

Den Methyläther des α-Naphtols erhält man ebenfalls au
salz mittels Jodmethyl. Er ist aber auch durch Überleiten v
über auf 280° erhitztes Naphtolnatrium dargestellt worden.

Während bei den eigentlichen Phenolen die Kaliumve
Einwirkung von Kalihydrat leicht darstellbar sind, liegen,
fand, die Verhältnisse bei den Alkoholen der Terpenreihe
Als er den Methyläther des Terpineols darstellen wollte, I
Schwierigkeit, dafs Kalium und Natrium auf diese Art von
einwirken. Es gelang ihm aber trotzdem, in folgender A
kommen.

Terpineol wurde mit der siebenfachen Menge Toluol
die flüssige Legierung von Kalium und Natrium eingetrage
und mehrere Tage am Rückflufskühler erhitzt, bis die Was
fast ganz aufhörte. Zweckmäfsig nimmt man hierbei auf
neol ein Atom Kalium und die Hälfte des Gewichtes von le
Nach Entfernung des zurückbleibenden Natriums wird
Rückflufskühler gelinde erwärmt, und die ganze Operatio
einmal mit einer geringeren Menge Kalium-Natrium wie
neolmethyläther ist eine bewegliche, bei 207—209° sied

[1] *D. R.-P.* 71159. — [2] *B.* 26. 826.

;er Weise lassen sich alle anderen ähnlichen Alkohole in die
rwandeln. Man kann auch mit einem geringeren Toluolzusatz
› wurde in einem anderen Falle krystallisiertes Terpineol[1] mit
Menge Toluol und einem Überschuſs der flüssigen Kalium-
ng 8 Stunden am Rückfluſskühler erhitzt. Als die abgekühlte
ll abgegossene Flüssigkeit mit Jodmethyl versetzt wurde, trat
chon bei gelindem Erwärmen ein und wurde schlieſslich durch
rhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die abgesaugte
'ert bei der fraktionierten Destillation den Methyläther, der hier
ibergeht.

ıen aromatischen gechlorten Nitroverbindungen ist das Chlor
nachbarten Nitrogruppen so leicht gegen Äthyl u. s. w. aus-
ı für den Ersatz dieses Chlors durch Äthyl bereits alkoholische
rendbar ist, sich also nicht einmal die Herstellung von Kalium-
nötig erweist, ein Weg, der zur Darstellung mancher Phenol-
s brauchbar ist.

:h untersucht hat in der Beziehung WILLGERODT[2] die Ein-
lischer Kaliumhydroxydlösungen auf α-Dinitrochlorbenzol, gelöst
lkoholart, und so α-Dinitrophenyläthyläther, -allyläther, -phenyl-
largestellt.

:. B. α-Dinitrochlorbenzol in Holzgeist und goſs langsam unter
ıethylalkoholische Kalilauge zu. Die Umsetzung zum Äther
nisol

$$H_3.(NO_2)_2.Cl + CH_3.OK = C_6H_3.(NO_2)_2.OCH_3 + KCl$$

sofort. Nach dem Abdestillieren des Holzgeistes und Um-
aus Alkohol ist er rein; in derselben Art kam er zu den
ı. So löste er das Chlorid in kochendem Glycerin; — es ist
ıwer löslich, — und gab die berechnete Menge alkalischer
zu, worauf sich der Mono-α-Dinitrophenylglycerinäther bildete

$$C_6H_3.(NO_2)_2.O.C_3H_5(OH)_2.$$

Alkali ist zu vermeiden, weil er sofort wieder verseifend wirkt.
ıuf derartiger Umsetzungen nach anderer Richtung ist auſser-
n beobachtet. In der Beziehung teilt HJELT[3] mit, daſs, wenn
: der Benzylalkohol-o-karbonsäure in alkoholischer Lösung mit
Rückfluſskühler erwärmt wird, infolge der Unbeständigkeit des
re Phtalid entsteht

$$<^{CH_2.OH}_{COOK} + JC_2H_5 = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>O + KJ + C_2H_5.OH.$$

Nach vielen vergeblichen Versuchen konnte LADENBURG[1] nur in der Art zum Ester der sich nach Art von Amidosäuren verhaltenden kotinsäure kommen: Genau abgewogene Mengen des Chlorhydrats des und Natriumkarbonat — 1 Mol. auf 1 Mol. — wurden in wässeriger eingedampft, bei 130° getrocknet, die braune äufserst hygroskopische

$$
\begin{array}{c}
CH_2 \\
H_2C \quad\quad C\!<\!{}^{H}_{COONa} \\
H_2C \quad\quad CH_2 \\
NH
\end{array}
$$

im heifsen Mörser gepulvert und mit 1 Mol. Jodmethyl im Einschl 5—6 Stunden auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit abs Alkohol ausgezogen, nach Wasserzusatz der Alkohol verdampft und mi schüssigem frisch gefällten Chlorsilber geschüttelt. Das Filtrat wird Sublimatlösung in ein schwerlösliches Quecksilberdoppelsalz verwandel dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach erneutem Filtrieren und dampfen krystallisiert ein Chlorhydrat aus, welches die Zusammensetzun salzsauren Nipekotinsäuremethylesters besitzt.

Man erhält den Äthylester einer Rosanilinsulfosäure,[2] indem man Natriumsalz dieser Säure, 50 Liter Wasser, 50 Liter Alkohol (spez. Gew. und 750 g Natronlauge von 1,38 spez. Gew. unter Zusatz von 1,3 kg Jo am Rückflufskühler erhitzt, bis die zuvor gelbbraune Flüssigkeit eine rote Färbung angenommen hat. Hierauf werden wiederum 750 g Natro von demselben spezifischen Gewicht und 1,3 kg Jodäthyl zugegeben dieser Zusatz nach jedesmaligem Eintreten der violetten Färbung wiederholt, bis im ganzen 4,5 kg Natronlauge und 7,8 kg Jodäthy braucht sind.

Zur Ätherifizierung von Phenolen sind ebenfalls die Natriumverbin gut verwendbar.

So leitete VINCENT[3] über trockenes auf 190—200° erhitztes I natrium $C_6H_5.ONa$ einen Strom von Methylchlorid, und kam so zum I methyläther, zum Anisol $C_6H_5.O.CH_3$.

Orthooxychinolin liefert schon den Angaben von FISCHER und R zufolge beim Kochen in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Ätznatr 1 Mol. Bromäthyl den Äthyläther in einer Ausbeute von 80%

$$
\begin{array}{ccccc}
 & H & & H & \\
 & C & & C & \\
HC & & C & & CH \\
HC & & C & & CH \\
 & C & & N & \\
 & | & & & \\
 & O.C_2H_5 & & &
\end{array}
$$

[1] *B.* 25. 2771. — [2] *D. R.-P.* 2086. — [3] *B. Par.* 40. 106. — [4] *B.* 16.

fand dann, dafs man, vom Silbersalz des Oxychinolins ausgehend, nicht erhält, was wir schon erwähnten, und dafs dieses von der anorsammensetzung des Silbersalzes herrührt. Er erhielt schliefslich aus xychinolin sogar über 100 g Äthyläther in folgender Weise. Dazu löst ychinolin in 500 g 96 prozentigem Alkohol und fügt zu der Flüssig- Ätznatron ($1^1/_2$ Mol.) in 40 g Wasser gelöst. Zu der abgekühlten it, aus welcher sich dann o-Oxychinolinnatrium ausgeschieden hat, auf einmal 110 g Bromäthyl (also ebenfalls $1^1/_2$ Mol.) und erhitzt n, zuerst vorsichtig, später energischer auf dem Dampfbade. Die ng eines Quecksilberverschlusses während dieser Zeit ist zu empfehlen. jetzt rotbraunen Masse wird der Alkohol abdestilliert, und der Rückbesten direkt im Kolben mit Äther zwei- bis dreimal ausgekocht. raktionierte Destillation liefert sogleich den reinen Oxychinolinr.

HL[2] erhielt den Mentholäthyläther $C_{10}H_{19}O.C_2H_5$, als er 50 g $C_{10}H_{19}.OH$, also einen Alkohol der Terpenreihe, in 30 g trockenem ste, 8 g Natrium — die Anwendung der flüssigen Kaliumnatriumwürde also die Reaktion erleichtern — zugab und unter Rückflufs zum Sieden erhitzte. Nach 15 Stunden wurde das unangegriffen e Natrium entfernt, die Mentholatlösung mit überschüssigem Jodäthyl and im Ölbad bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ge- Iach Entfernung des entstandenen Jodnatriums mit Wasser wurde r getrocknete Lösung nach dem Übertreiben des Toluols und Jodhliefslich in der Luftleere fraktioniert.

Chlor der Seitenketten aromatischer Verbindungen, z. B. des öfters gehenden erwähnten Benzylchlorids, verhält sich doch ganz wie das her Körper, und so kann man durch Einwirkung von Natriumacetat rtige Chloride zum Essigsäureester des betreffenden aromatischen gelangen. In welcher Weise dieses Verhalten technisch für die ng des o-Nitrobenzylalkohols aus Nitrotoluol verwertet wird, ergiebt folgendem:

fast unentwirrbaren Gemisch, welches das in gewöhnlicher Weise o-Nitrotoluol liefert, welches die Durchgangsstufe zur Herstellung robenzaldehyd hergeben soll, von dessen Gewinnungsweise an manchen les Buches die Rede sein wird, kann man mit Hilfe dieser alt- Reaktion folgender Art beikommen

$$H_3—COONa + C_6H_5—CH_2Cl = C_6H_5—CH_2—COO—CH_3 + NaCl.$$

kocht 100 kg des Chlorierungsöles,[3] welches 40—50 % in der e chloriertes Produkt enthält, wie man es durch direktes Chlorieren ol bekommt, mit 300 kg Alkohol und 25—30 kg entwässertem cetat 70—80 Stunden am Rückflufskühler. Alsdann destilliert man hol ab und treibt mit Wasserdampf unangegriffenes Nitrotoluol über, as o-Nitrobenzylacetat als ölige nach dem Abkühlen krystallinisch le Masse zurückbleibt. Durch Verseifen dieses Esters kommt man o-Nitrobenzylalkohol, der abgeprefst und hernach zum Orthonitro-

r. *Ch.* 2. 45. 530. — [2] *B.* 24. 3376. — [3] *D. R.-P.* 104360.

benzaldehyd oxydiert wird. Das Interesse an diesem Aldehyd beruh
kanntlich auf seiner Überführung in Indigo (siehe im Kapitel „Oxydat

Bevor wir die Natriumsalze verlassen, haben wir noch die
würdige Reaktion anzuführen, bei der mit der Verseifung einer Verbi
zugleich die Ätherifizierung ihres einen abgesprengten Teiles durchgeführt
indem als Verseifungsmittel Natriumäthylat (siehe im Kapitel „Vers
verwendet wird.

Wir erfahren im Kapitel „Nitrieren", dafs man zum Paranitrop
am besten so kommt, dafs man Nitrotoluolsulfosäurenitrophenylester
stellt,[1] und diesen hernach mit Alkali verseift, wobei man das Natriu
der Nitrosäure und des p-Nitrophenols erhält

$$CH_3(NO_2)C_6H_3-SO_3-C_6H_4NO_2 + 2\,Na.OH = CH_3(NO_2)C_6H_3SO_3Na + NaOC_6H_4NO_2 + H_2O.$$

Kocht man nun statt mit Natronlauge mit Natriumalkoholat, so tritt
ebenfalls Verseifung, aber gleichzeitig Verätherung[2] des Phenols ein,
es erscheint mir nicht ausgeschlossen, dafs diese Methode
gemeinerer Anwendung zur Herstellung nitrierter Phenolä
fähig ist. Den Verlauf dieser zweiten Reaktion giebt die nächste
Gleichung wieder

$$CH_3(NO_2)C_6H_3-SO_3-C_6H_4NO_2 + Na.OC_2H_5 = CH_3(NO_2)C_6H_3SO_3Na + C_2H_5.O.C_6H_4NO_2.$$

Man erhält somit an Stelle von p-Nitrophenol hier sogleich p-
phenetol. Man löst dazu 2 kg metallisches Natrium in 200 kg abs
Äthylalkohol und setzt 20 kg von dem Dinitroprodukt des Toluolsulfo
phenylesters zu. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflufskühler de
man den Alkohol ab und treibt den Nitrophenoläthyläther $C_6H_4.NO_2.O$
mit Wasserdampf über, während eine Lösung von o-nitrotoluolsulfo
Natrium zurückbleibt.

---

[1] *D. R.-P.* 91314. — [2] *D. R.-P.* 95965.

Ätherschwefelsaure Salze.

Esterbildung beim Erhitzen der Salze organischer Säuren mit äther-
suren Salzen vollzieht sich folgender Gleichung entsprechend

$$SO_2<^{O.C_2H_5}_{OK} + CH_3—COOK = CH_3—COO.C_2H_5 + K_2SO_4.$$

ylschwefelsaures Kalium + essigsaures Kalium = Essigsäureäthylester + Kaliumsulfat

ätherschwefelsauren Kaliumsalze geben also zur Entstehung von
lfat Veranlassung, sowie jodierte Kohlenwasserstoffe zur Entstehung
iumjodid. Da nun ätherschwefelsaure Salze sich weit billiger als
Kohlenwasserstoffe stellen, werden sie in der Technik möglichst viel
letzterer benutzt. Dazu kommt, daſs man jetzt die alkylschwefel-
Salze quantitativ aus den Alkoholen herzustellen versteht, wie wir
e 573 bei den anorganischen Estern — die alkylschwefelsauren
d doch die Salze von Estersäuren — erfahren werden.

ch die Salze von Phenolen reagieren in derselben Weise; so stellten
KY und BENEDICT[1] Resorcinäthyläther dar, indem sie 200 g Resorcin,
tzkali und 800 g äthylschwefelsaures Kalium nebst so viel Alkohol,
Mischung eine dünnbreiige Beschaffenheit annahm, einige Tage am
skühler kochten.
ASIWETZ und HABERMANN[2] erhielten den Monomethyläther des Hydro-
$C_6H_4<^{OCH_3}_{OH}$ so, daſs sie 10 g Hydrochinon, 15 g methylschwefel-
Kalium und 6 g Ätzkali nach gutem Durchmischen durch 6 Stunden
auf 170° erhitzten. Als HABERMANN[3] aber nach derselben Methode
bänderung der molekularen Gewichtsverhältnisse den Diäthylalizarin-
arstellen wollte, war die Ausbeute sehr schlecht.

Ätherphosphorsäure.

Darstellung der ätherschwefelsauren Salze in der aliphatischen
icht keine Schwierigkeiten mehr, wie wir also auf Seite 573 bei der
wefelsäure sehen werden. Anders liegen die Verhältnisse in der
hen Reihe. Ganz im Gegensatz zum äthylschwefelsauren Kalium
C_2H_5 ist das phenylschwefelsaure Kalium $SO_2<^{O.C_6H_5}_{OK}$ recht unbequem
ar, und diese Schwierigkeit wächst mit dem zunehmenden komplizier-
n der Ausgangsphenole, wie wir Seite 575 sehen werden. Die Ein-
der Schwefelsäure, die bei den aliphatischen Alkoholen zur Alkyl-
säure führt, liefert ja bei aromatischen Körpern Sulfosäuren, führt also
$I_4<^{OH}_{SO_3K}$ phenolsulfosauren Kalium, statt zum phenylschwefelsauren

n hat SCHULTZE die merkwürdige Beobachtung gemacht, das Phos-
re mit Salicylsäure die Salicylphosphorsäure giebt, welche ihrerseits

---

[1] *Ch.* 1. 91. — [2] *Ann.* 177. 340. — [3] *M. Ch.* 5. 228.

mit Alkoholen oder Phenolen erhitzt, Salicylsäureester nebst regenerierter Phosphorsäure liefert. Die Darstellung der Salicylphosphorsäure findet Seite 570. Sicher ist, dafs Phosphorsäure sich nicht direkt an den nach Art der Sulfogruppe anlagert. Ob das Verfahren, abgesehen von Saloldarstellung, weitere Verwendung finden wird, ist wohl schwer zu Bei der Salicylsäure tritt also die Phosphorsäure mit ihrem Rest an Stelle des Hydroxyls in der Karboxylgruppe.

Da somit Phosphorsäure nicht nach Art von Schwefelsäure auf den Benzolkern als solchen einzuwirken vermag, und sie in der Salicylsäure in Karboxylgruppe geht, und so Salicylmetaphosphorsäure[1] bildet, kann sie Estergewinnung aus aromatischen Oxysäuren dienen, ja mag hierfür besonders verwendbar sein.

So kommt SCHULTZE[2] auf diesem Wege folgender Art zu Salicylsäureestern. Wird Salicylmetaphosphorsäure in Weingeist gelöst und kurze Zeit stehen gelassen, so tritt schon in der Kälte der Geruch nach Äthylsalicylat ebenso verhält es sich mit Methylalkohol. Aber nicht nur die Alkohole aliphatischen Reihe reagieren in dieser Weise, sondern auch die primären tertiären Alkohole der Benzolreihe, als welch letztere man doch die Hydroxylderivate des Benzols, Naphtalins betrachten kann. Sind diese Alkohole oder leicht schmelzbar, so lösen sie die Salicylmetaphosphorsäure in der Kälte oder beim Erwärmen auf. Die so erhaltene anfangs Lösung trübt sich bei fortschreitender Temperaturzunahme, und bei 140 150° scheidet sich die Lösung in zwei Schichten, von denen die obere Ester, die untere die bei der Reaktion entstandene Phosphorsäure enthält.

Man erhitzt z. B. auf 140—150° Lösungen bezw. bei festen Alkoholen Gemische aus 80 kg Salicylmetaphosphorsäure mit 12 kg Methylalkohol, 17 kg Äthylalkohol, 39 kg Benzylalkohol, 35 kg Phenol, 53 kg Naphtol Luft- oder Ölbade, und rührt, bis die Lösung der Salicylmetaphosphorsäure erfolgt ist.

Auch bei einem Überschufs an Hydroxylderivat verläuft die Reaktion im Sinne der Esterbildung, wenn die Temperatur unter 155° gehalten

Zur Isolierung des Esters trennt man die entstandene Esterschicht der Phosphorsäureschicht, wäscht mit Sodalösung und Wasser, entfernt, es nötig ist, einen etwaigen Überschufs des Alkohols durch Wasserdampfdestillation, wobei das erste Destillat gesondert aufgefangen werden soll, weil später etwas Ester mit übergeht. Alsdann destilliert man den Ester bezw. krystallisiert man ihn um.

Dimethylsulfat.

Dafs das Dimethylsulfat $SO_2<^{O.CH_3}_{O.CH_3}$ nach Art der Halogenalkyle reagiert, ist lange bekannt. Die Reaktion hat aber erst Bedeutung dadurch erlangt, dafs das Dimethylsulfat seit kurzer Zeit leicht zugänglich geworden ist. Denn es wird in guter Ausbeute erhalten, wenn Methylalkohol mit rauchender Schwefelsäure im Vakuum[3] destilliert wird. Zum Beispiel werden 400 T

[1] *D. R.-P.* 75830. — [2] *D. R.-P.* 85565. — [3] *Franz. Brev.* 287572. (1899.)

ade Schwefelsäure von 25 % SO_3-Gehalt unter gutem Rühren mit der ht mit 100 Teilen Methylalkohol gemischt, daſs dabei die Temperatur über 30—40° steigt, worauf das Reaktionsgemisch im Vakuum bei n destilliert wird. Das Destillat wird mit verdünnter Sodalösung ge- ien, und zu seiner völligen Reinigung nochmals im Vakuum übergetrieben.

Nach ULLMANN und WERNER[1] vermag Dimethylsulfat in allen Fällen Jodmethyl zu ersetzen, reagiert aber meistens noch bedeutend rascher besser als dieses. Sein hoher Siedepunkt (187°) gestattet die Ausführung Methylierung immer in offenen Gefäſsen, die Anwendung von Druckröhren, klaven u. s. w. wird also vollständig vermieden. Zudem verläuft die lierung infolge der groſsen Reaktionsfähigkeit der einen Methylgruppe des thylsulfats äuſserst rasch und in den meisten Fällen quantitativ.

Wenn es auch bisher nur zur Darstellung von Phenolmethyläthern und Methylierung von Amingruppen gedient hat, bei denen wir die Art seiner tzung aus den sich anschlieſsenden Mitteilungen, die den nötigen Anhalt einer Verwendung geben sollen, ersehen, so wird es doch auch für ige Methylierungszwecke sehr brauchbar sein.

Primäre aromatische Amine, wie Anilin z. B., reagieren mit Dimethyl- in ätherischer Lösung derart, daſs 2 Mol. Anilin sich mit 1 Mol. Di- ylsulfat verbinden, indem methylschwefelsaures Anilin

$$2C_6H_5.N{<}{}^{H}_{H} + SO_2{<}{}^{O.CH_3}_{O.CH_3} = C_6H_5.N{<}{}^{CH_3}_{H} + SO_2{<}{}^{O.CH_3}_{OH.C_6H_5.NH_2}$$

rystallinischer Niederschlag ausfällt, während das gebildete Monomethyl- i, gemengt mit Spuren von Anilin und Dimethylanilin, sich in der ischen Lösung befindet. Die Alkylierung kann aber auch leicht bis zur ng der tertiären Base getrieben werden. m-Nitroanilin z. B. kann äuſserst und in vorzüglicher Ausbeute in m-Nitrodimethylanilin übergeführt werden.

Auf dieselbe Art und Weise, wie Phenole nach der SCHOTTEN-BAUMANN- Methode benzoyliert werden, kann man dieselben mittels Dimethylsulfat ylieren. Durch kurzes Schütteln der alkalischen Phenollösung der berechneten Menge Dimethylsulfat wird eine fast quanti- re Methylierung bewirkt.

$$C_6H_5.ONa + SO_2{<}{}^{O.CH_3}_{O.CH_3} = C_6H_5.O.CH_3 + SO_2{<}{}^{ONa}_{O.CH_3}.$$

Wie sehr es das Arbeiten zu vereinfachen vermag, ergiebt sich z. B. aus nden: Durch GRIMAUX[2] war festgestellt worden, daſs aus Morphin durch ndeln mit Jodmethyl und Natriumalkoholat Kodein entsteht, und letzteres ach als Methyläther des Morphins, das eine phenolische Hydroxylgruppe lt, aufzufassen ist. Durch KNOLL[3] wurde das Verfahren technisch so staltet, daſs zur Darstellung von Methyl- oder Äthylmorphin Morphin . Morphinalkali mit methyl- oder äthylschwefelsauren Salzen erwärmt e. Diese Umsetzung unter Bildung von Methyl- bezw. Äthylmorphin t sowohl in wässeriger als auch alkoholischer Lösung, und beim Arbeiten Druck wie auch ohne Druck. Um das Methylmorphin darzustellen,

---

[1] *B.* 38. 2476. — [2] *Ann. Ch. Ph.* 5. 27. 278 (1881). — [3] *D. R.-P.* 39887 (1886).

löst man 1 Teil Morphin in 2 Teilen 90 prozentigem Alkohol unter Zus
soviel Kali- oder Natronlauge, daſs alles Morphin in Lösung geht, versetzt
Lösung mit methylschwefelsaurem Kalium oder Natrium in berechneter
überschüssiger Menge und erhitzt 2 Stunden im Wasserbade am Rü
kühler, wobei die Kodeinbildung sich unter Bräunung und Trübung der Fl
keit vollzieht. Ganz analog erfolgt die Darstellung des Äthylmorphins.

Aus späteren Mitteilungen[1] ergiebt sich, daſs diese Reaktion aber
glatt verläuft, sondern beträchtliche Mengen Morphin unverändert.
Nun hat v. PECHMANN[2] bei seinen Arbeiten über das Diazomethan gef
daſs es zu Methylierungen verwendbar ist, und Säuren, Phenole und ä
Verbindungen in ihre Ester bezw. Äther verwandelt, wobei die Reaktion
Phenol nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_6H_5.OH + CH_2N_2 = C_6H_5.O.CH_3 + N_2.$$

Sie vollzieht sich in verdünnter ätherischer Lösung schon in der Kälte.

Dieses Verfahren läſst sich auf das Morphin übertragen, und
werden die Ausbeuten an Kodein fast quantitativ. Seine Ausführung
staltet sich derart, daſs man zu einer kühl gehaltenen ätherischen D
methanlösung, deren Gehalt eventuell durch Titration mittels Jod festgest
ist, die äquimolekulare Menge Morphin in feingepulvertem Zustande
besser in absolut methyl- oder äthylalkoholischer Lösung flieſsen läſst. So
unter Stickstoffentwickelung Entfärbung eingetreten ist, wird das Lösungsm
entfernt, und das hinterbleibende Kodein, welches, wenn nicht von selbst,
Anreiben mit verdünntem Alkali sofort fest wird, völlig gereinigt.

Eine Verbesserung dieser Methode wurde dann noch dadurch zu
reichen gesucht, daſs das Diazomethan gar nicht erst als solches isoliert
werden braucht, daſs man vielmehr seine Bildung[3] und die Methylierung
Morphins in einer Operation vereinigt, indem man in ein durch Zusatz
berechneten Menge Nitrosomethylurethan (als den Lieferanten für das Di
methan) zu einer Lösung von Morphin erhaltenes Gemisch langsam
Alkalilösung, z. B. wässerige oder alkoholische Kalilauge, einlaufen läſst.
Reaktion vollzieht sich dabei offenbar in der Weise, daſs das durch
wirkung des Alkalis auf das Nitrosomethylurethan frei werdende Diazom
in statu nascendi mit dem Morphin in Reaktion tritt. Zum Beispiel w
285 g Morphin und 132 g Nitrosomethylurethan in 1000 g Methylalk
gelöst. Zu dieser Lösung läſst man unter Umrühren langsam eine Lö
von 50 g Ätzkali in 800 g Methylalkohol flieſsen. Nachdem alles Kali
gegeben ist, wird der Methylalkohol abdestilliert, und der Rückstand
Benzol extrahiert. Beim Verdunsten der Benzollösung bleibt das Kodein
krystallinischer Form zurück.

MERCK[4] hat hernach gefunden, daſs die leicht eine Alkylgruppe abgeben
neutralen Schwefelsäureester zur Darstellung aliphatischer Morphinäther
sonders geeignet sind, und daſs die damit erzielten Effekte an Leichtig
der Reaktion und vorzüglicher Ausbeute nichts zu wünschen übrig las
somit die Dimethylsulfatmethode wohl auch der Darstellung des Kod
mittels des Diazomethans überlegen ist. Der Vorteil des Verfahrens ge

---

[1] *D. R.-P.* 92789 (1896). — [2] *B.* 28. 1624. — [3] *D. R.-P.* 95644 (1897).
[4] *D. R.-P.* 102634 (1898).

der Anwendung des methylschwefelsauren Kaliums besteht darin, daſs keine Bräunung oder Trübung der Flüssigkeit eintritt, und der Verlauf Prozesses ein durchaus glatter ist. Bei einer Substanz wie Morphin, Alkalisalze oder alkalische Lösungen so leicht Zersetzungen preisgegeben bedeutet diese Bräunung beim Kochen mit ätherschwefelsaurem Salz eine unbedenkliche Erscheinung. Im direkten Gegensatze dazu tritt bei Verung von Dimethylsulfat keinerlei Bräunung, also keine Bildung von Zergsprodukten ein. Kommt Dimethylsulfat zu der alkoholischen Morphinlösung, so beginnt die Reaktion sofort, und wird durch schwaches rmen, ohne daſs letzteres aber absolut erforderlich wäre, alsbald beendet. ylschwefelsaures Alkali scheidet sich aus, und in der klaren Lösung best sich das Kodein neben etwaigem unverändertem Morphin. Man arbeitet so, daſs man 100 Teile Morphin mit 8,5 Teilen metallischem Natrium 700 Teilen Alkohol löst, und 41,6 Teile Dimethylsulfat zufügt. Die chung wird bis zur beendeten Reaktion gerührt oder geschüttelt bezw. h schwaches vorsichtiges Erwärmen rascher umgesetzt.

Aus dieser in historischer Folge wiedergegebenen Entwickelung der Darung des Kodeins aus Morphin sehen wir erstens ihre Schwierigkeit an die sogar zum Diazomethan als Methylierungsmittel greifen lieſs, und tens die völlige Überwindung dieser Schwierigkeit durch die Auffindung Leichtzugänglichkeit des Dimethylsulfats.

Ester anorganischer Säuren.

a) Borsäure- und Arsensäure.

Die Ester der Borsäure und Arsensäure haben in neuerer Zeit eine st merkwürdige Verwendung bei Arbeiten in der Alizarinreihe gefunden. andelt man z. B. Anthrachinon in bestimmter Weise mit Schwefelsäure, ird es oxydiert. Es bilden sich Oxyderivate. Setzt man aber bei dieser dation Borsäure[1] oder Arsensäure[2] zu, worüber wir Ausführliches im itel „Oxydation" finden, so werden die Hydroxylgruppen im Entstehungsente von ihnen esterifiziert. Da nun diese Borsäureester und Arseneester in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure auch bei den höchsten peraturen beständig sind, so werden die sonst so leicht angreifbaren, sich ch die Oxydation bildenden Polyoxyanthrachinone sowie auch ihre Amidoivate in dieser esterifizierten Form vor den zerstörenden Eingriffen der resenden Agentien, also erstens der konzentrierten Schwefelsäure, und itens, wenn man von nitrierten Alizarinderivaten ausgeht, vor dem Sauerf intakt gebliebener Nitrogruppen[3] geschützt.

Daſs hierbei wirklich Esterbildung eintritt, folgt daraus, daſs, wenn man B. in eine Lösung von Alizarin in konzentrierter Schwefelsäure Borsäure trägt, und sofort eine Probe der Lösung durch weiter zugesetzte kontrierte Schwefelsäure verdünnt, nicht mehr die bräunlich rote Farbe einer behandelten borsäurefreien Alizarinlösung, sondern eine violette Färbung tritt (siehe also im Kapitel „Oxydation").

[1] *D. R.-P.* 74562. — [2] *D. R.-P.* 74593. — [3] *D. R.-P.* 79768.

Häufig haben wir im vorangehenden schon darauf hingewiesen, welchem Interesse es für den glatten Verlauf von Reaktionen ist, bewe Wasserstoffatome, die sich an der Reaktion nicht weiter beteiligen soll und das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe ist wohl das allerbeweglich wenn es irgend angängig ist, festzulegen. Hier haben wir ein Bi dafür, daſs sich das selbst noch bei Temperaturen von 300° ermögl läſst und bewährt.

b) Metaphosphorsäure.

Zur Darstellung der Salicylmetaphosphorsäure, die wegen ihrer wi Verwendbarkeit zur Gewinnung von Estern der Salicylsäure (siehe Seite von besonderem Interesse ist, mischt man nach SCHULTZE[1] in einem ein mit Rührwerk versehenen Kessel 150 kg Salicylsäure und 78 kg käufl Phosphorpentoxyd. Darauf wird durch gelindes Anheizen die Reaktion geleitet. Die Temperatur steigt durch die Reaktionswärme auf 65°. operiert in einem Luftbade (doppelwandigem Kessel) oder einem Ölbade, vorteilhaft in einer Kohlensäureatmosphäre unter schwachem Druck. Temperatur erhält man sodann 2 Stunden auf 90°. Bei zu hoher Tempe verharzt so ziemlich alles. Danach hat sich eine dickflüssige gelbe I gebildet, welche beim Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrt. Sie e als Hauptprodukt die Salicylmetaphosphorsäure. Zur Isolierung wird Reaktionsprodukt mit möglichst alkoholfreiem Chloroform zweimal zur fernung von etwas Harz ausgekocht. Zurück bleibt dann die in diesem I unlösliche Salicylmetaphosphorsäure. (Behandelt man aber Salicylsäure Phosphorpentoxyd z. B. bei Gegenwart von Xylol, so erhält man wede neue Säure noch das Harz, sondern Salicylid und Polysalicylid.)

Die wässerigen Lösungen der Salicylmetaphosphorsäure, die in k Wasser sehr löslich ist, zersetzen sich beim Kochen sofort, allmählich beim Stehen in die Komponenten.

Nach den Angaben SCHULTZEs tritt also der Rest der Metaphos säure an die Stelle des Hydroxyls in der Karboxylgruppe der Salicyls wonach sich in diesem Falle dieses Hydroxyl wie das eines Alkohols verh obgleich nebenbei in der Salicylsäure ein zweites alkoholisches Hyd vorhanden ist. Jedenfalls ist danach die Salicylmetaphosphorsäure in i Konstitution ganz verschieden von den sonst bekannten Ätherschwefelsä auch von der Salicylschwefelsäure, deren Darstellung in Form ihres Kal salzes wir Seite 575 finden, gehört danach auch kaum als solche an d Stelle, sondern nur als Durchgangsstadium für die Esterbildung. Eine naue Aufklärung dieser Verbindung wäre jedenfalls von groſsem Werte. S sie nur das erst aufgefundene Glied solcher Verbindungen mit Phosphor sein, sollten also entsprechende Verbindungen auch von anderen Säure erhalten sein, so könnte diese Methode der Estergewinnung über die I phosphate gröſseres Interesse gewinnen, und zweitens ist ja nicht geschlossen, daſs diese Verbindungen von so merkwürdiger Konstitution noch zu Umsetzungen ganz anderer Art verwendbar wären.

---

[1] *D. R.-P.* 75830.

c) Salpetersäure.

ach HAY[1] soll die beste Darstellung des Glycerintrinitrats (Nitro-
ns) $C_3H_5.(NO_3)_3$ die sein, dafs man eine Mischung von 30 g rauchen-
lpetersäure und 60 g konzentrierter Schwefelsäure auf 10 g Glycerin
i läfst. Zu Beginn des Eintröpfelns des Glycerins mufs die Temperatur
äuregemisches 0° betragen, die während des Prozesses nicht über 10°
n darf. Man scheidet das Nitroglycerin aus dem Gemisch durch Ein-
n in Wasser ab. Die Ausbeute ist dann 234 % statt der theoretischen
r

So aufserordentlich viel auch in Rücksicht auf die Sprengstoffe die
ersäureester von mehrwertigen Alkoholen und Kohlehydraten hergestellt
n sind, eine zusammenhängende wissenschaftliche Durcharbeitung der
etsten Darstellungsmethode und der entstehenden Körper haben erst
und LENZE[2] im Jahre 1898 veröffentlicht.

Sie haben die verschiedenartigsten Repräsentanten der Zuckergruppe in
Salpetersäureester übergeführt, die entstandenen Ester sorgfältig gereinigt
genau untersucht.

Im allgemeinen verfuhren sie so, dafs die möglichst reine, trockene fein-
verte Substanz in auf 0° abgekühlte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52
ragen und so gelöst wurde. Hierauf ward tropfenweise kalte kon-
erte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 zu der durch Eiswasser ge-
n salpetersauren Lösung zugegeben. Dabei entsteht nach einiger Zeit,
inigen Zuckern rascher, bei anderen langsamer, Trübung und Abschei-
von Öltropfen oder zuweilen, z. B. bei der Rhamnose, eines festen
erschlages. In der Regel wurden auf 1 g des Zuckers 10 ccm Salpeter-
e und 20 ccm Schwefelsäure verwendet. Nach Zusatz der Schwefelsäure
e die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter gegeben und hier zur voll-
igen Abtrennung des Nitrierproduktes von dem Säuregemisch, wenn
g einige Zeit ruhig stehen gelassen. In der Regel waren die Lösungen
farblos, zuweilen, wie bei Nitrierung der Ketosen, durch Stickoxyde
ach gelb gefärbt. Nach Abscheidung aus der Säure wurden die Pro-
e mittels viel Eiswasser rasch abgespült, dann in einen Mörser über-
hrt und unter Durchkneten bei fortwährendem Wechsel des Eiswassers
nge gewaschen, bis die saure Reaktion fast völlig verschwunden war. Die
ukte wurden dabei meist fest und zerreiblich. Einige blieben auch bei
hnlicher Temperatur fest, so dafs sie auf Thon getrocknet und dann
h Umkrystallisieren aus Alkohol weiter verarbeitet werden konnten,
re wurden, sobald die Temperatur des Wassers über den Nullpunkt stieg,
er weich, zähe, sirupartig; sie mufsten direkt aus dem Mörser in Alkohol
t und aus der Lösung fraktioniert abgeschieden werden. Teilweise wurden
so direkt krystallisiert erhalten, teilweise schieden sie sich als wasser-
ölige Produkte ab, die erst nach mehrmaligem Fraktionieren und
rem Stehen erstarrten. Die Mehrzahl der Nitrierungsprodukte wurde so
allisiert erhalten, einige nur in charakteristischen traubenartigen Aggre-
, die ein krystallinisches Aussehen haben, aber bei näherer Prüfung sich

---

[1] *J. B.* 1885. 1175. — [2] *B.* 31. 69.

als amorph erwiesen. Die Produkte aus Glukose und Xylose konnten zahlreicher Bemühungen nur als in der Kälte feste, zerreibliche, bei g licher Temperatur zähe, fadenziehende Massen erhalten werden.

Im allgemeinen sind die so hergestellten Salpetersäureester lö Aceton, Eisessig, Alkohol (wenigstens in der Siedehitze), unlöslich in und Ligroin. Konzentrierte Salpetersäure löst sie leicht, konzen Schwefelsäure fällt sie aus der Lösung meist ölartig wieder aus. I zentrierter Salzsäure sind sie in der Kälte unlöslich, beim Erwärm Zersetzung unter Chlorentwickelung ein, bei den Monosacchariden and leichter, als bei den Disacchariden. Durch Kochen mit Wasser wer allmählich unter Abspaltung von Stickstoffoxyden zersetzt und so lang Lösung gebracht. Alkalien zersetzen die Ester leicht unter Bildun stickstoffärmeren oder stickstofffreien Produkten. Die Nitrierungspr reduzieren leicht FEHLINGsche Lösung in der Wärme, sie drehen die des polarisierten Lichtes. Bei langsamem Erhitzen im Schmelzröhrch setzen sie sich unter Aufschäumen und Entwickelung gelber Dämpfe z 120—140°, vereinzelt auch bei noch höherer Temperatur, bei rasch hitzen unter Explosion. Auch bei langandauerdem Erwärmen bei 5 weilen auch beim Lagern bei gewöhnlicher Temperatur im Sonnenli setzen sich Zuckernitrate, wenn auch verschieden rasch.

Als sie Stärke auf gleiche Weise behandelten, bekamen sie ein nitrat. Auch auf Cellulose, also zur Herstellung von Schiefsbaumw die Methode gut anwendbar. Sie ist eben für alle die Alkohole un holische Gruppen enthaltenden aliphatischen Körper verwendbar, nügend widerstandsfähig gegenüber dem Gemisch der Salpetersäur Schwefelsäure sind.

d) Salpetrige Säure.

Die salpetrige Säure bringt man für Zwecke der Esterbildung an in statu nascendi zur Anwendung. So ist nach WITT[1] der einfachst für die Darstellung von Äthyl-Isobutyl- und Amylnitrit folgender: Man eine verdünnte wässerige Lösung von Natriumnitrit mit etwas mehr theoretischen Menge des Alkohols und läfst in der Kälte verdünnte Sä zufliefsen. Äthylnitrit entweicht bei der Reaktion als Gas, welches gew getrocknet und durch Kälte verdichtet wird. Die höheren Homologen sc sich als ölige Schichten ab, welche, abgehoben und rektifiziert, das betr Nitrit sofort rein in fast quantitativer Ausbeute liefern.

Nach BAEYER und VILLIGER[2] erfolgt diese Esterifikation auch i dünnter, wässeriger Lösung so schnell wie eine Salzbildung. Am auffall ist das beim Benzylalkohol. Trägt man in die angesäuerte, wässerige l dieses Alkohols Natriumnitrit ein, so trübt sich die Flüssigkeit augenbl durch Abscheidung von Benzylnitrit.

$$C_6H_5.CH_2.OH + NO_2H = C_6H_5.CH_2.NO_2 + H_2O.$$

Zur Darstellung desselben wurden 10 g Benzylalkohol mit 60 ccm und 25 g 30prozentiger Schwefelsäure gemischt und unter Kühlung i

[1] *B.* 19. 915. — [2] *B.* 34. 755.

h mit einer Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit in 100 ccm
r tropfenweise versetzt. Das gebildete Öl wurde mit Äther aufgenommen,
oda entsäuert, mit Kaliumkarbonat getrocknet und im Vakuum fraktio-
. Unter 35 mm Druck ging fast alles bei 80—83° über. Das Benzyl-
ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von dem spezifischen Nitrit-
, aber im Gegensatz z. B. zum Amylnitrit, ohne jede Reizwirkung auf
- und Augenschleimhaut. Es zersetzt sich beim Aufbewahren sehr
l. Schon nach 2 Tagen hatte sich die Flüssigkeit grün gefärbt, sie
sich dann durch Wasserabscheidung unter Entwickelung salpetriger
e. Hierbei entsteht in reichlicher Menge Benzaldehyd. Ein Zusatz
eignettesalz erhöht die Beständigkeit, wie auch bei den anderen Alkyl-
n.

e) Schwefelsäure.

Die Darstellung des Dimethylsulfats besprachen wir bereits. Wir wollen
nun zuerst die Darstellung der alkylschwefelsauren Salze kennen lernen,
die aromatischen Schwefelsäuren reihen, und mit gemischten Estern
sen.

Bei der Verwendung des Dimethylsulfats und der ätherschwefelsauren
zur Esterdarstellung hörten wir schon von der aufserordentlichen Ver-
mmnung, die ihre Gewinnung in den letzten Jahren erfahren hat. Die
ung der Ätherschwefelsäuren erfolgte bis zur Auffindung des folgenden
hrens durch Merck teilweise durch Erwärmen von Alkoholen mit
ntrierter Schwefelsäure, wie beim Methyl- und Äthylprodukt auf dem
erbade, oder bei den höheren Homologen durch Einwirkung von Chlor-
säure $SO_2<^{Cl}_{OH}$ auf diese höheren Homologen. Letztere Homologen
en nämlich mittels Schwefelsäure allein nicht erhalten werden, weil die
ung von Schwefelsäure und den höheren Alkoholen sich unter Selbst-
ung, Entwickelung von schwefliger Säure und Bildung von Kohlen-
stoffen der Ölgasreihe zersetzt.

Selbst bei den Ätherschwefelsäuren des Methyl- und Äthylalkohols, so
e Arbeiten auch darüber vorliegen, war die Bildung keine quantitative,
die höheren Homologen sind der schlechten Ausbeuten halber geradezu
r zugängliche Körper gewesen.

Das Verfahren,[1] nach welchem man aber jetzt sämtliche Ätherschwefel-
n der Fettreihe in theoretischer Ausbeute erhält, beruht auf der Einwirkung
Schwefeltrioxyd in der Kälte auf die in wenig Schwefelsäure gelösten
hole. Hierbei findet erstens absolut vollständige Überführung der Alko-
in die Ätherschwefelsäuren statt, und zweitens tritt bei den höheren
ern keine Spur von Zersetzung und Bildung von schwefliger Säure ein.
wird daher bei geeignetem Weiterarbeiten die geradezu theoretische Aus-
e erhalten. Die Ausführung des Verfahrens ist z. B. folgende:

90 Teile Amylalkohol werden unter Eiskühlung mit 100 Teilen kon-
rierter Schwefelsäure in einem Rührkessel gemischt und dann unter fort-
ndem Kühlen 100 Teile 80prozentiges Oleum (rauchende Schwefelsäure
80°/₀ Anhydridgehalt) langsam eingetragen, so dafs keine Temperatur-

[1] *D. R.-P.* 77 278.

erhöhung eintritt. Alsdann läfst man die Mischung unter Wasser
12 Stunden stehen. Es tritt hierbei keinerlei Zersetzung ein. Die S
wird nun auf Eis gegossen und mit Wasser verdünnt. Man erh
klare fast farblose Lösung. Diese wird kalt mit Kreide oder Kalk
lisiert, filtriert, das Filtrat mit Soda in das Natriumsalz übergeführt,
Lösung alsdann im Vakuum zur Trockne gedampft. Letzteres ist
lich, um ein absolut reines Produkt und eine vollständige Ausbeute
zielen. Das so erhaltene Produkt bildet eine fettglänzende, völlig
geruchlose Krystallmasse. Aus obiger Menge Amylalkohol werden 20
amylschwefelsaures Natrium $SO_2<^{O.C_5H_{11}}_{ONa}$ erhalten, eine Ausbeute,
theoretischen gleichkommt.

Man kann auch, ohne dafs das Resultat wesentlich beeinflufst wi
den mit Eis gekühlten Alkohol eine bedeutend verdünntere rauchende Sch
säure einfliefsen lassen, z. B. 400 Teile Oleum von 20 °/₀ Anhydridgeh

Zur Gewinnung aromatischer Ätherschwefelsäuren ist von BAUMANN
Kaliumpyrosulfat empfohlen worden, das bis heute das einzige hierzu b
bare Reagens geblieben ist.

Bei der Reaktion hängt alles von seiner Beschaffenheit ab. Ve
hat sich oft überzeugt, dafs die Handelssorten fast nie für diesen Zwe
brauchen sind. Es will ihm deshalb am richtigsten scheinen, dafs man
das pyroschwefelsaure Kalium für diesen Zweck selbst bereitet. Dam
fährt man so, dafs man eine gewogene Menge Kaliumbisulfat in einem Pl
tiegel so lange erhitzt, bis die öfters kontrollierte Gewichtsabnahme den g
Übergang des Inhalts ins Pyrosulfat anzeigt. Auch HEYMANN und KÖ
müssen schlechte Erfahrungen mit dem Pyrosulfat gemacht haben. Sie
als charakteristische Reaktion, welche es leicht vom sauren schwefl
Kalium zu unterscheiden gestattet, an, dafs man es nach BAUMANNS
ausführlich folgender Methode mit 1—2 g p-Kresol im Reagensglas
worauf sich bereits etwas von dem verhältnismäfsig beständigen und in
50prozentigen Alkohol schwer löslichen p-kresylschwefelsaurem Kalium
bildet haben mufs, falls es brauchbar sein soll.

BAUMANN verfährt zur Darstellung des phenylschwefelsauren Kali

$$K_2SO_4.SO_3 + C_6H_5.OK = K_2SO_4 + C_6H_5.O.SO_3K$$

folgendermafsen:

100 Teile Phenol werden mit 60 Teilen Kaliumhydroxyd und 80
90 Teilen Wasser in einem geräumigen Kolben zusammengebracht. S
die Mischung auf 60—70° erkaltet ist, werden 125 Teile feingepul
Kaliumpyrosulfat allmählich in dieselbe eingetragen. Nachdem die
unter häufigem Schütteln 8—10 Stunden bei 60—70°, über welche T
peratur man nicht hinausgehen darf, erhalten ist, ist die Reaktion im we
lichen vollendet. Der Inhalt des Kolbens wird mit siedendem Alkohol
95 °/₀ extrahiert und heifs filtriert. Das Filtrat erstarrt zu einem Brei
phenylschwefelsaurem Kalium. Die Ausbeute beträgt 25—30 °/₀ von
Menge des angewandten Phenols an diesem leicht zersetzlichen Salze.

---

[1] *B.* 11. 1907 und *Z.* 2. 337. — [2] *B.* 19. 3305.

Auf dieselbe Art kommt man zu den Ätherschwefelsäuren der Oxysäuren.
Löst z. B. 10 Teile Salicylsäure mit 8 Teilen Ätzkali in ca. 25 Teilen
r und setzt unter schwachem Erwärmen und beständigem Schütteln
lle gepulvertes pyroschwefelsaures Kalium allmählich zu. Nach einigen
en wird die Masse mit dem doppelten Volumen Alkohol von 90 %
extrahiert, und das Filtrat giebt nach dem Versetzen mit dem gleichen
en Äther eine dicke Flüssigkeit, die das gesuchte Salz enthält. Sie
in wenig Wasser gelöst, mit Essigsäure neutralisiert und mit absolutem
hol bis zur bleibenden Trübung versetzt. Nach einiger Zeit krystallisiert
das salicylätherschwefelsaure Kalium

COOK

$O.SO_3K$

Als v. BAEYER[1] eine konzentrierte Lösung von Indoxyl in Kalilauge
pyroschwefelsaurem Kalium behandelte, erhielt er nach dem Abfiltrieren
aus unangegriffenem Indoxyl gebildeten Indigos eine farblose Flüssigkeit,
alle Eigenschaften einer Lösung von indoxylschwefelsaurem Kalium be-
Doch stellte er dieses Salz

$O—SO_3K$

in fester Form dar. In Krystallen ist es zuerst im Jahre 1880 aus
von Hunden, nach Verfüttern von Indol,[2] erhalten worden. Die indigo-
de Substanz, die bekanntlich in jedem Harn — auch im mensch-
n — spurenweise vorkommt (siehe die Anmerkung Seite 13), über die
nichts näheres wufste, hatte, bis sie als dieses Kaliumsalz erkannt wurde,
Phantasienamen Indikan geführt. Das indoxylschwefelsaure Kalium
stallisiert aufserordentlich schwer. Auch THESEN,[3] der es 1893 nicht
Harn u. s. w., sondern aus der Phenylglycin-o-karbonsäure mittels pyro-
wefelsaurem Kalium dargestellt hat, konnte, trotzdem er also von einem weit
eren Produkt-ausging, das Salz nur mit grofser Mühe krystallisiert erhalten.
Auch er sagt, dafs eine notwendige Bedingung für das Gelingen dieser
these die völlige Reinheit des pyroschwefelsauren Kaliums ist, dafs es
r neutrales noch saures schwefelsaures Kalium enthalten darf. Viele
elzen selbst mit dem besten pyroschwefelsauren Kalium sind ihm aber
g mifslungen, ohne dafs er den Grund ermitteln konnte, und die Aus-
e an indigogebender Substanz, das ist also an indoxylschwefelsaurem
um, war stets so klein, dafs immer nur viele Schmelzen zusammen ein
ig krystallisiertes indoxylschwefelsaures Kalium gaben.

Zu neutralen Schwefelsäureestern wird man, abgesehen von der bereits
prochenen Darstellung des Dimethylsulfats, mittels Silbersulfat kommen.

[1] *B.* 14. 1745. — [2] *Z.* 3. 256. — [3] *Z.* 23. 25.

So stellte STEMPNEWSKI[1] aus ihm und Jodäthyl den Schwefelsäure-
ester $SO_2<^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5}$ dar.

Die Gewinnung neutraler Schwefelsäureester ist ORLOWSKI[2] auch a
anderem Wege gelungen. Er giebt an, dafs er durch Einwirkung von S
oxychlorid SO_3HCl auf Phenol den Schwefelsäurediphenylester $SO_2<$
erhalten hat. Dieser Ester zersetzt sich aber bereits beim Zusamm
mit Wasser. Dagegen sind gemischte Schwefelsäureester,[3] wie sie
Austausch eines Phenolrestes in solchen Estern gegen einen Alkohol
halten werden, durch Wasser nicht zersetzlich. Zu ihrer Darstellung
nun statt vom Sulfuryloxychlorid $SO_2<^{Cl}_{OH}$ von Alkylschwefelsäurech
wie $SO_2<^{O-C_2H_5}_{Cl}$ aus; z. B. werden 124 Teile Guajakol mit 40 Teil
natron und 300 Teilen Wasser in Lösung gebracht. Zur gekühlten
werden unter kräftigem Rühren 145 Teile Äthylschwefelsäurechlorid
gelassen. Alsdann wird noch einige Zeit gerührt und das schwere
der Salzlauge getrennt. Ersteres wird mit verdünnter Natronlauge ge
und dann mit Wasserdampf überdestilliert. Der so erhaltene Äthyl
säureguajakolester

$$SO_2<^{O-C_2H_5}_{Cl} + C_6H_4<^{OH}_{O.CH_3} = SO_2<^{O-C_2H_5}_{O-C_6H_4-O.CH_3} + HCl$$

stellt ein Öl vor, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist, und bei 200°
geringer Zersetzung siedet. Das Verfahren erwies sich auch als mit
Phenolen wie Isoeugenol, sowie Butyl-Amylschwefelsäurechlorid u. s. w
führbar. In Gegenwart von Pyridin (Seite 222) würde die Reaktion
besser verlaufen.

Schlufsbemerkungen.

Wir haben nun im vorangehenden alle wichtigen zur Gewinnung
Estern aus Säuren und Alkoholen und von Phenoläthern auf direkte
zur Anwendung kommenden Methoden kennen gelernt. Aber a
giebt es noch eine Anzahl indirekter, oft nur für einen Fall bra
Verfahren, deren Besprechung nicht mehr in den Rahmen unseres
fällt. Doch wollen wir nicht unterlassen wenigstens darauf hinzuweis

So giebt es aufser den vielen Darstellungsarten des Salicylsäure
esters, die wir bereits kennen, noch folgende, die auf der merkwürdig
obachtung beruht, dafs Salicylsäure,[4] wenn sie für sich allein auf 220
erhitzt wird, und während des Erhitzens das Wasser entfernt und d
zutritt möglichst verhindert wird — im Laboratorium erhitzt man ein
einem Kolben mit engem Halse — in Salicylsäurephenylester übergeht,
die Ausbeute eine quantitative ist.

$$2C_6H_4<^{OH}_{COOH} = C_6H_4<^{OH}_{COO.C_6H_5} + CO_2 + H_2O.$$

Das Verhalten von Oxysäuren, deren Konstitution entsprechende
bildungen ermöglicht, scheint bisher wenig untersucht zu sein.

[1] *B.* 11. 514. — [2] *B.* 8. 332. — [3] *D. R.-P.* 73165. — [4] *D. R.-P.* 6282

Reaktion scheint übrigens nur für Orthooxysäuren zuzutreffen. Denn und EICHENGRÜN[1] geben an, dafs m-Oxybenzoesäure bei 200—220° ert bleibt, während p-Oxybenzoesäure fast ganz in Phenol und Kohlenpalten wird.

sehr merkwürdiger Weise kann auch Chlorameisensäureester für Zweck herangezogen werden, womit wir diesen Abschnitt schliefsen Läfst man ihn nämlich auf ameisensaures Natrium wirken, so erhält h der Gleichung

$$H.COONa + Cl.COO.C_2H_5 = NaCl + CO_2 + H.COO.C_2H_5$$

säureäthylester in guter Ausbeute. Bei der Benzoesäure ist die Ausfolge von Nebenreaktionen schlecht. Aber hinwiederum ist unser im stande, wenn man in ein phenolisches Hydroxyl an Stelle von off Kalium gebracht hat, durch Einwirkung auf dieses, jetzt an s Kaliums den Rest $COO.CH_3$ treten zu lassen. So erhält man ine Einwirkung auf Morphin,[2] über dessen Methyläther wir im voranso ausführliches hörten, wenn es in der theoretischen Menge Kalilöst ist, sogleich den Morphinkarbonsäureester und zwar in theo- Ausbeute nach der Gleichung

$$C_{17}H_{18}NO_2.OK + Cl.COO.CH_3 = C_{17}H_{18}NO_2.O.COO.CH_3 + KCl.$$

vorangehenden Abschnitt finden wir näheres über die Darstellung Verhalten folgender Verbindungen:

rbonsäureester
dosalol S. 534.
dimethylester 547.
ester S. 569.
554.
steinsäure S. 529.
pentankarbon-ylester S. 551.
nsäureester
it S. 572.
efelsäureguajakol- 576.
säure S. 528.
ureäthylester 577.
ureterpineolester
tersäureester
gsäureester
nylessigester
t S. 572.

Amylschwefelsaures Kalium S. 574.
Anisol S. 538. 555. 562.
Anthracensulfosäuremethylester S. 532.
Arsensäureester S. 569.
Benzoesäureäthylester S. 530. 541. 546. 555.
Benzoesäureisopropylester S. 526.
Benzolsulfosäuremethylester S. 532.
Benzoylamidophenylessigsäurephenylester S. 535.
Benzylnitrit S. 572.
Bernsteinsäuredimethylester S. 529. 532. 552.
Bernsteinsäuremethylester S. 529.
Borsäureester S. 569.
Brenztraubensäureamylester S. 527. 551. 552.
Bromzimtsäureester S. 526.
Buttersäureäthylester S. 549. 555.
Buttersäurementhylester S. 551.

Buttersäurepropylester S. 549.
Caprinsäureguajakolester S. 537.
Cerotinsaures Kreosol S. 537.
Chloressigsäureamylester S. 553.
Diäthylalizarinäther S. 565.
Dibrombenzoesäureester S. 540.
Dichlormuconsäuremethylester S. 536.
Dihydroterephtalsäureester S. 526.
Dimethyloxypurin S. 559.
Dimethylsulfanilsäureäthylester S. 536.
Dimethylsulfat S. 566.
Dinitronaphtoesäureester S. 541.
Dinitrophenolglycerinäther S. 561.
Dinitrophenolmethyläther S. 561.

[1] ...m. 269. 323. — [2] *Ar.* 189. 618.

Essigsäureäthylester S. 528. 552. 555.
Essigsäurefurfurylester S. 529.
Essigsäurenitrobenzylester S. 563.

Furalbrenztraubensäureester S. 527.
Fulminursäureäthylester S. 558.

Gallussäuremethylester S. 542. 553.
Glukonsäureäthylester S. 545.
Glutarsäureester S. 539.
Glycerintrinitrat S. 571.

Hydrochinonmonomethyläther S. 565.

Indoxylschwefelsaures Kalium S. 575.
Isophtalsäurediphenylester S. 531.
Isozuckersäureester S. 546.
Itakonsäurealkylestersäuren S. 549.

Kampfersäureester S. 529.
Kamphoransäureester S. 548.
Kodein S. 567.

Malonsäureester S. 545. 549.
Mentholäthyläther S. 563.
Methyladenin S. 559.
Methylamidoessigsäureester S. 545.
Methyläther S. 554.
Methylpropyläther S. 554.
Methyltetramethylbernsteinsäureester S. 530.
Methylxanthin S. 558.
Morphinkarbonsäureester S. 577.
Morphinmethyläther S. 568.

Naphtolmethyläther S. 550. 560.
Nipekotinsäureester S. 562.
Nitrokresolmethyläther S. 557.
Nitronaphtalinsulfosäuremethylester S. 533.
Nitrophenoläthyläther S. 564.
Nitrothymoläthyläther S. 560.
Nitrotoluolsulfosäurenitrophenylester S. 564.

Ölsäurekreosotester S. 537.
Opiansäureester S. 556.
Oxalsäureäthylester S. 528. 548.
Oxalsäureakrylester S. 557.
Oxalsäuredimethylester S. 528.
Oxyamidobenzoesäureester S. 545.
Oxychinolinäthyläther S. 558. 562.
Oxydimethylpurin S. 559.
Oxyglutarsäureester S. 543.
Oxymethylpurin S. 559.
Oxyuvitinsäureester S. 553.

Phenoläthyläther S. 555.
Phenolmethyläther S. 538. 555. 562. 568.
Phenylschwefelsaures Kalium S. 565. 574.
Phenylessigsäureester S. 541.
Phtalsäurebenzylester S. 531. 557.
Phtalsäurecetylester S. 532.
Phtalsäurenitrobenzylester S. 531. 558.
Pyromellithsäureester S. 540.

Resorcinäthyläther S. 556. 565.
Rosanilinsulfosäureäthylester S. 562.

Salicyläthers chwefelsaures Kalium S. 575.
Salicylphenol S. 533.
Salicylsäurechlor[illegible] S. 537.
Salicylsäuremet[illegible]säure S. 565. 57[illegible]
Salol S. 533. 53[illegible] 538. 556. 566. [illegible]
Salpetersäureester S. [illegible]
Salpetrigsäureamyl[illegible] S. 572.
Sarkosinäthylester [illegible]
Saurer Bernstein[illegible] S. 529.
Saurer Oxalsäure[illegible] S. 529.
Saurer Tetramethyl[illegible]steinsäureester S. [illegible]
Saurer Weinsäure[illegible] S. 530.
Schleimsäureester S. [illegible]
Schwefelsäurediäthyl[illegible] S. 566. 576.
Schwefelsäuredimethyl[illegible] S. 575.
Schwefelsäurediphenyl[illegible] S. 576.
Stearinsäurecetylester S. 528. 537.

Terephtalsäuremethyl[illegible] S. 536.
Terpineolmethyläther S. 560.
Tetrachlorphtalsäurecetylester S. 532.
Tetrahydrobenzoesäuremethylester S. 551.
Theobromin S. 558.
Tribromsalicylsäurephen[illegible]ester S. 536.

Valeriansäurebutylester S. 549.

Weinsäuremethylester S. 528. 542. 547.
Weinsäurediphenylester S. 535.

Zimtsäureäthylester S. [illegible]
Zimtsäureguajakolester S. 531.
Zuckernitrate S. 572.

Kondensation.

Unter Kondensation verstehe ich die Bildung eines neuen Körpers [illegible] Zusammentritt zweier anderer, wenn aus den beiden Komponenten ein Mol[illegible] Wasser, Alkohol, Salzsäure, Ammoniak oder Halogen u. s. w. austritt.

.aum nötig zu bemerken ist wohl, daſs daher die Esterbildung (siehe
b auch dort) nur ein Spezialfall der Kondensation ist. Sie ist aber
bersichtlichkeit halber in einem besonderen Kapitel behandelt.
ls kommen auch innere Kondensationen vor, indem das Molekül eines
rs z. B. an sich Wasser verliert und in eine neue Substanz übergeht.
. gehört z. B. der Wasserverlust, den Ammoniumsalze organischer
a erleiden, wenn man sie erhitzt. So liefert ja auf diesem Wege
ures Ammonium $CH_3.COO.NH_4$ Acetamid $CH_3.CO.NH_2$. Solchen
m kann doch sogar durch wasserentziehende Mittel z. B. Phosphorsäure-
hid noch ein weiteres Molekül Wasser entzogen werden. Sie liefern
das entsprechende Cyanid, in unserem Falle also Methylcyanid $CH_3.CN$.
Anhydrisierung kommt aber auch bei weit komplizierteren Körpern
o z. B. wird der Diacetbernsteinsäureester durch Phosphorsäure[1] in
pyrotritarsäureester übergeführt. (Kondensieren sich Körper in sich
Wasseraustritt, so nennen wir das Polymerisation.)
Uns interessiert jedoch in diesem Kapitel fast ausschlieſslich der Austritt
'asser u. s. w. aus zwei Körpern, deren Reste dabei zu einem neuen Körper
mengeschweiſst werden. Dieser Austritt kann schon durch die Ein-
g beider Körper aufeinander ohne Mitwirkung eines die Kondensation
enden Agens stattfinden.

o setzen sich in dieser Art alle Aldehyde und Ketone mit Hydroxyl-
und Phenylhydrazin um. So liefern nach SENHOFER und BRUNNER[2]
ehrwertigen Phenole beim Erhitzen mit einer wässerigen Lösung von
saurem Ammon die entsprechenden Karbonsäuren.

$$\underset{\text{Resorcin}}{C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + CO\left\langle\begin{matrix}ONH_4\\OH\end{matrix}\right. = C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\\COO.NH_4\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Ebenso kann das einfache Zusammenschmelzen zweier Körper schon das
Mittel zu ihrer Kondensation sein. Dieses konstatierte z. B. KAUF-
[3] bei der Darstellung des Diphenylendiphenyläthens aus Benzophenon-
l und Fluoren,

$$\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\Big\rangle CH_2 + Cl_2C\Big\langle\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\Big\rangle C{=}C\Big\langle\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} + 2HCl,$$

im Zusammenschmelzen beider Materialien bei einer Temperatur von
-230° nach fünf Minuten bereits die Salzsäureentwickelung aufhört, und die
nsation vollzogen ist, wobei die Ausbeute 50—60 % der Theorie erreicht.
Doch sind solche direkte Kondensationen immer nur Ausnahmefälle. Im
einen wird man das Kondensationsbestreben der Körper durch passende
l unterstützen müssen.

Dieses giebt uns wieder Gelegenheit, wie an so vielen Stellen des Buches,
f hinzuweisen, daſs eine zu Kondensationen neigende Gruppe stark durch
leichen Molekül vorhandene Atome und Atomkomplexe beeinfluſst wird.
wieder zeigt sich, daſs der Ersatz von Wasserstoffatomen in ringförmigen

[1] B. 17. 2863. — [2] B. 13. 930. — [3] B. 29. 75.

Atomkomplexen durch Halogen- oder Nitro- und Amidogruppen die Ka sationsfähigkeit der Ausgangsmaterialien ganz besonders erhöht.

Kondensiert man z. B. Benzhydrol $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>C<\frac{H}{OH}$ mit Benzol C_6H findet man, daſs das Bestreben beider unter Wasseraustritt zu $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>C<$ zu Triphenylmethan zusammenzutreten, so gering ist, daſs die Reaktion d Zugabe von Phosphorsäureanhydrid (siehe die Methode des Arbeiten dieser) erzwungen werden muſs.

Das Wesen dieser Synthese besteht doch darin, daſs das Hydroxyl sekundären Alkohols, und ein solcher ist doch das Benzhydrol, mit d Wasserstoffatom des Kohlenwasserstoffs als Wasser austritt und durch resultierenden Rest ersetzt wird. Wir haben es hier daher mit d typischen Kondensationsvorgang im Sinne unserer Erklärung des Worte thun. Da er typisch ist, kann er auch nicht wesentlich von der Natur sonstigen drei in das Methan eintretenden Kohlenwasserstoffreste abhäng So läſst sich die Reaktion denn auch wirklich für die Darstellung zahlrei Substitutionsderivate des Triphenylmethans und analog konstituierter Kohl wasserstoffe verwerten, indem man von substituierten Ausgangsmaterialien ausg

Man kann infolgedessen das Benzhydrol durch seine Paraamidoderi ersetzen, und solche mit primären, sekundären und tertiären aromati Aminen vereinigen.

Diese Kondensationen unterscheiden sich aber sehr vorteilhaft der des Benzhydrols selbst durch ihren ausnehmend leichten und gla Verlauf, der also nur durch den Ersatz von Wasserstoffatomen im Ausga material bedingt sein kann. Sie erfordern weder hohe Temperaturen die Gegenwart von Phosphorsäure oder Chlorzink, mit Hilfe dessen eben ungezählte Triphenylmethanderivate darstellbar sind (siehe beim Chlorz Die Salze des amidierten Benzhydrols, insbesondere die Chlorhydrate Sulfate wirken auf eine Reihe von aromatischen Aminen bereits in der K wenn auch schneller und vollständiger bei Wasserbadtemperatur ein. Kondensation dieser substituierten Derivate nimmt man daher in wässer alkoholischer oder eisessigsaurer Lösung vor, je nach den Löslichkeitsve nissen der angewendeten Verbindungen.

Die Kondensation zwischen 2 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol,[1] d 1,2 kg Salzsäure von 1,18 spez. Gew. und 10 Liter Wasser gelöst sind, 1 kg salzsaurem Anilin in 10 Liter Wasser gelöst, ist nach 4—5stünd Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt.

$$\begin{matrix}\frac{CH_3}{CH_3}>N-C_6H_4\diagdown \\ \frac{CH_3}{CH_3}>N-C_6H_4\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown OH\end{matrix} + C_6H_5.NH_2 = \begin{matrix}\frac{CH_3}{CH_3}>N-C_6H_4\diagdown \\ \frac{CH_3}{CH_3}>N-C_6H_4\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown C_6H_4.NH_2\end{matrix} +$$

Hierauf macht man alkalisch, und treibt hernach mit Wasserdampf das angegriffen gebliebene Anilin ab. Zur Abscheidung der entstandenen Leukob setzt man einen Überschuſs an Alkali hinzu, und fällt den Destillationsri stand vollends mit Wasser, worauf die abgeschiedene Base das Tetramethyl amidotriphenylmethan durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt werden kann

[1] *D. R.-P.* 27032.

Die Kondensation mit einer sekundären Base vollzieht man so, dafs man 5 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol in 3,5 kg Salzsäure von 1,18 spez. und 10 Liter Wasser löst, mit einer Lösung von 2 kg Monomethylanilin ,5 kg Salzsäure von 1,18 spez. Gew. und 10 Liter Wasser mischt und lls 4—5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird mit nlauge übersättigt, unverändertes Monomethylanilin abgeblasen, und die schiedene Leukobase das Pentamethyltriamidotriphenylmethan abfiltriert. ähnlich verläuft die Kondensation mit Dimethylanilin, Benzylanilin, Di- ylanilin u. s. f.

Weiter möchten wir von vornherein noch folgendes bemerken. Bei zahl- en Kondensationen, die sich in wässerigen, alkoholischen u. s. w. Lösungen ehen, tritt Salzsäure aus den beiden Komponenten, deren Reste mit der zusammentreten sollen, aus. In den vorangehenden Kapiteln haben nun schon öfters das Calciumkarbonat als Mittel angewendet gesehen, durch einen Reaktionsprozefs sich bildende Salzsäure möglichst in statu ndi zu binden. Bei Kondensationen dient noch meist ein Zusatz von iumacetat dazu, der an die Stelle der Salzsäure die weniger die Reaktion digende Essigsäure bringt, wie wir im folgenden finden werden. Nur kann Soda zu diesem Zwecke verwendet werden. Dafs aber auch hier lensaurer Kalk sich als brauchbar erweist, ergiebt sich daraus, dafs man 223 Teile p-Nitrochlorbenzol-o-karbonsäure[1] mit 160 Teilen p-Amido- ylsäure und 120 Teile kohlensaurem Kalk nebst der nötigen Wassermenge

$$\text{HOOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})(\text{NO}_2) + \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{OH})(\text{COOH}) = \text{HOOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{—NH—C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{COOH}) + \text{HCl}$$

Stunden im Autoklav auf 120° erhitzen soll, worauf aus der genügend zentrierten Lösung beim Erkalten der gröfste Teil des Kondensations- dukts als Natriumsalz der Nitrooxydiphenylamidodikarbonsäure auskrystalli- rt. Seine Anwendung scheint jedoch der allerneuesten Zeit anzugehören, in einem 2 Monate früher angemeldeten Patent,[2] in welchem es sich die Kondensation der Chlornitrobenzoesäure mit p-Amidophenol, also um in chemischer Beziehung völlig analoge Reaktion handelt, wird empfohlen, Mol. der Chlornitrobenzoesäure, 1 Mol. p-Amidophenol und $^1/_2$ Mol. Soda 1 Mol. essigsaures Natrium in wässeriger Lösung 6—8 Stunden auf 80° zu erhitzen. Auch hier scheidet sich beim Erkalten das entstandene trooxydiphenylaminkarbonsaure Natrium in Krystallen ab. Das Calcium- rbonat wird also in diesem Patent noch nicht erwähnt. Vielleicht ist in rartigen Fällen öfters die Verwendung von Boraxlösung dem Calcium- rbonat noch vorzuziehen, weil, wenn diese brauchbar ist, wie beim Natrium- etat, das Rühren des Reaktionsgemisches, ohne welches wohl der kohlensaure alk nicht sehr zur Geltung kommen wird, fortfällt. Da Borsäure nicht ein- al auf Lackmus wirkt, vollzieht sich hier die Einwirkung der Körper statt

[1] *D. R.-P.* 118702 (1899). — [2] *D. R.-P.* 112399.

in Gegenwart von Essigsäure in einer Lösung, die kaum als sauer i wöhnlichen Sinne zu bezeichnen ist. Auch will mir scheinen, dafs öfters i saures Natrium recht brauchbar sein mufs. Auf ähnliches wiesen wi Eingang des Kapitels „Diazotieren" hin.

Die meisten Kondensationen vollziehen sich in offenen Gefäfsen, und selten wird die Anwendung von Einschlufsröhren nötig.

So teilt BEHREND[1] mit, dafs Phenylharnstoff und Acetessigester beim Vermischen ihrer alkoholischen Lösungen unter Zusatz von Salz als Kondensationsmittel nicht verbinden. Auch beim Erhitzen bis zum S punkt des Acetessigesters erfolgt keine Vereinigung, leicht und verhältnism glatt wird aber ein Kondensationsprodukt erhalten, wenn man etwa Phenylharnstoff mit 20 g Acetessigester und 10 ccm Äther etwa 6 Stu auf 140—150° erhitzt. Die Ausbeute beträgt dann 90% der theoretis

$$C_7H_8N_2O + C_6H_{10}O_3 = C_{13}H_{16}N_2O_3 + H_2O.$$

Hier bewirkt also der Zusatz von Äther bei verhältnismäfsig niedriger T peratur bereits einen bedeutenden Druck (siehe Seite 74).

Nach DENINGER[2] ist diese Druckvermehrung auch passend durch Kol säure zu erzielen. So giebt er an, dafs, wenn man im Autoklaven bei Anilin, Äthylalkohol und Chlorcalcium ohne Kohlensäure aufeinander w läfst, keine Reaktion erfolgt, während, wenn man etwas Kohlensäure hi geschüttet hat, fast alles Anilin in Äthyl- und Diäthylanilin etwa im hältnis von 2 : 1 umgewandelt wird.

Die Kondensation ermöglicht mehr als irgend ein anderes Verf die Darstellung neuer Körper und Körperklassen, und mit ihrer gelangt man leicht von Körpern mit geraden Kohlenstoffketten zu förmig gebundenen Atomkomplexen.

Als Beispiele für letzteres mögen die formelgerechten Wiedergaben HANTZschen[3] Synthese pyridinartiger Verbindungen, speziell des Hydrokoll dikarbonsäureesters aus zwei Körpern mit geraden Kohlenstoffketten, als 2 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Aldehydammoniak unter Austritt 3 Mol. Wasser

CH_3 | CO / $COOC_2H_5—CHH$ + $CH_2—COOC_2H_5$ | $CO—CH_3$ (Acetessigester)

$CH_3—CHOH$ \ NH_2 (Acetessigester, Aldehydammoniak)

$= HOH, OH_2, H_2O$ ((3 Mol.) Wasser) + Hydrokollidindikarbonsäureester: CH_3 | C ; $COOC_2H_5—HC$ — $C—COOC_2H_5$; $CH_3—HC$ — $C—CH_3$; N

Hydrokollidindikarbonsäureester

[1] *Ann.* 233. 2. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 50. 89. — [3] *Ann.* 215. 74

.. BEYER- und CLAISENsche[1] des Diphenylpyrazolkarbonsäureesters aus ..lbrenztraubensäureester und Phenylhydrazin, dienen.

$$C_2H_5COO{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_2{-}CO{-}C_6H_5}{|}}{C}O + \underset{\underset{\underset{\displaystyle C_6H_5}{|}}{HN}}{NH_2} = C_2H_5COO{-}C\overset{HC\text{———}C{-}C_6H_5}{\quad\quad\quad}N\underset{\underset{\displaystyle C_6H_5}{N}}{} + 2H_2O.$$

Kondensationsmittel.

Für Kondensationszwecke sind bisher etwa folgende Mittel in Betracht ..mmen:[2]

..ylchlorid, Aluminium und Aluminiumamalgam, Aluminiumchlorid, Ameisensäure, Ammoniak, Ammoniumvanadinat, Antimonchlorid.
..hydroxyd, Benzotrichlorid, Blausäure, Borsäure.
..chlorid, Chlorkohlenoxyd.
..thylamin.
.., Eisenchlorid, Eisessig, Essigsäureanhydrid.
..bor.
..um, Kaliumacetat, Kaliumbisulfat, Kaliumcyanid, Kaliumhydroxyd, Kaliumkarbonat, Kalkmilch, Kupfer, Kupferchlorür.
..esiumchlorid.
..um, Natriumamalgam, Natriumacetat, Natriumäthylat, Natriumhydroxyd, Natriumkarbonat, Natriummethylat, Natronkalk.
..säure.
..chlorameisensäureester, Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphorsäureanhydrid, Phosphortrichlorid, Pyridin.
..säure, Schwefel, Schwefelsäure, Silber.
..nylchlorid.
.., Zinkchlorid, Zinkoxyd, Zinkstaub, Zinntetrachlorid.

---

[1] *B.* 20. 2186.

[2] Die merkwürdige Einwirkung des Sonnenlichts auf mit einander zu kondensierende Körper hat KLINGER ausführlich studiert, und KLINGER und STANDKE (*B.* 24. ..) fanden, daſs durch das Sonnenlicht spielend Verbindungen erzeugt werden, die ..chemischem Wege nur durch gewaltsame oder raffinierte Methoden darstellbar ... Zum Beispiel vereinigen sich auf dem Wege Chinone mit Aldehyden, wenn sie in Röhren eingeschmolzen längere Zeit in der Sonne stehen läſst. Phenanthrenchinon und Benzaldehyd liefern so Phenanthrenhydrochinonmonobenzoat.

Weiter sei erwähnt, daſs, wenn man Körper irgend welcher Art durch glühende ..n leitet, wie zu erwarten, Umsetzungen aller Art eintreten. Vielfach bestehen ..lben in Kondensationserscheinungen, und namentlich Kohlenwasserstoffe pflegen .. Austritt von H_2 sich gern zu kondensieren. So liefern Benzol und Äthylen (..A. 1866. 709) Styrol

$$C_6H_6 + C_2H_4 = C_6H_5{-}CH{=}CH_2 + H_2.$$

.. in diesem Buche darüber gesagt werden kann, finden wir bereits Seite 69.

Verstärkung der Wirkung der Kondensationsmittel.

Nach Wendt[1] wird die Wirkung von Kondensationsmitteln allgemein
erheblich verstärkt, dafs man

a) die wässerigen Lösungen derselben von Infusorienerde aufsaugen läfst,
danach das Ganze durch vorsichtiges Erhitzen vom Wasser befreit (so
z. B. beim Chlormagnesium unter Zugabe von Salmiak und unter einer Decke
Kochsalz);

b) die Kondensationsmittel nach den üblichen Methoden sofort im wasser
Zustande mit der Neuerung herstellt, vor Beginn der betreffenden Prozesse mind.
50 % Infusorienerde durch die Masse hindurch zu verteilen oder die trockenen
bindungen mit Infusorienerde vorsichtig zusammenzuschmelzen bezw. sintern zu l

Hierdurch wird ihm zufolge erreicht, dafs sich die Kondensationsmittel über
sehr grofse Oberfläche verbreiten und infolge der starken Oberflächenspannung
den mit den Kondensationsmitteln imprägnierten Kapillaren des Kieselgurs der
densationswert erhöht wird, wie dies aus folgenden Beispielen erhellt:

Hinsichtlich der Beschaffenheit der Infusorienerde, über die nichts gesagt
wird wohl das gelten, was darüber in einem anderen Patente, das sich auf die gl
den Erfolge beim Sulfieren aromatischer Substanzen unter dieser Bedingung b
(siehe im Kapitel „Sulfieren"), angegeben ist.

Je 2 Teile Acetanilid wurden von Wendt durch Erhitzen auf 250—270°
gleichen Versuchsbedingungen kondensiert 1. durch 1 Teil Chlorzink, 2. durch 1
Chlorzink mit 2 Teilen feinen Sandes, 3. durch 1 Teil Chlorzink mit 2 Teilen
fusorienerde. Das Gewicht des durch innere Kondensation entstehenden salzs
Flavanilins gegenüber dem Gewicht des angewendeten Acetanilids betrug bei 1
3,5 %, bei 2. ca. 2 %, bei 3. ca. 7,5 %. Die Kondensation von je 2 Teilen Ch
form mit je 12 Teilen Benzol ergab durch 2 Teile Aluminiumbromid 32,5 %,
2 Teile Aluminiumbromid und 5 Teilen feinen Sand 33 %, durch 2 Teile Alumi
bromid und 5 Teile Infusorienerde 44 % Ausbeute.

Aus folgenden Mitteilungen, die nicht im Patente angegeben, sondern der wi
schaftlichen Litteratur[2] entnommen sind, ersehen wir, wie Wendt verfuhr, um b
im Laboratorium einen Anhaltspunkt für die mutmafsliche Steigerung des Ko
sationswertes der Kondensationsmittel durch Zugabe von Kieselgur zu haben.
Beispiele dienten auch hier die Kondensation von Acetanilid zu Flavanilin, ein
komplizierter Vorgang, und die Kondensation von Benzol und Chloroform m
Aluminiumbromid. Man wird manchesmal in die Lage kommen, ähnliches fest
zu wollen, weshalb wir auch dieses hier anführen.

Die innere Kondensation von je 5 g Acetanilid wurde in Röhren von gl
Weite und gleicher Höhe unter gleichen Versuchsbedingungen ausgeführt und
a) durch Zusatz von 1,5 g Chlorzink allein, b) durch Zusatz von 2,5 g Chlorzink
5 g trockenem feinem Sand, c) durch Zusatz von 2,5 g Chlorzink und 5 g frisch
glühtem Kieselgur.

Die pulverisierte Schmelze wurde zur Gewinnung der entstandenen basi
Farbbasen mit 250 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Salzsäure 15 Minuten
Kochen erhalten, und dann aufs Filter gebracht. Die Masse nebst dem Filter
zum zweiten Male mit 250 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure durch Aufkochen
gelaugt und von neuem filtriert. Danach ging das ganze Filtrat nochmals durch
benutzte Filter, worauf die Lösung mit ca. 10prozentiger Natronlauge ungefähr
tralisiert und sodann durch einen Tropfen Salzsäure wiederum deutlich sauer ge
wurde. Zur Lösung wurden nunmehr 20 g Natriumbikarbonat gefügt, und die Flü
keit unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure zum Sieden gebracht. So
ward filtriert, das zerstückelte Filter mit 250 ccm Wasser und 5 g Natriumbikarb
unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure nochmals durch Aufkochen ausgel
und wiederum filtriert und ausgewaschen.

Das Filtrat ward mit Salzsäure ungefähr neutralisiert, und darauf nach Zug
von weiteren 10 ccm Salzsäure 10 Minuten lang gekocht, danach von neuem mit
10prozentiger Natronlauge ungefähr neutralisiert, 150 ccm Natronlauge aufserd

[1] *D. R.-P.* 75455. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 51. 344.

geben, und über Nacht gut bedeckt stehen gelassen. Am anderen Tage wurde Niederschlag der Farbbasen auf ein Filter gebracht und mit ungefähr 10 prozentiger Natronlauge gut ausgewaschen. Endlich wurde der feuchte Niederschlag in warme verdünnte Salzsäure gelöst, das Filter bis zur Farblosigkeit ausgesüfst, Filtrat in einem Tiegel vereinigt, zur Trockne gebracht und gewogen. Die ...s stellt das Gewicht der salzsauren Farbbasen dar.

... wurden erhalten a) mit Chlorzink allein 0,17 g oder 3,4 %, b) mit Chlorzink ...d 0,10 g oder 2 %, mit c) 0,38 g oder 7,6 %. Die Methode giebt, wie er ...erzeugte, verhältnismäſsig gut übereinstimmende Resultate, die jedenfalls zum ...h von Kondensationsmitteln genügend sind.

...s zweites Beispiel wurden je 12 g Benzol und 2 g Chloroform in gleich weiten ... unter gleichen Bedingungen am Rückfluſskühler kondensiert und zwar mit ...nfalls im Patent bereits angegebenen Zusatzmengen von Aluminiumbromid ...iteren Zusätzen.

...s Reaktionsprodukt wurde hier in einer Porzellanschale von ca. 7 cm Durch... zunächst, falls nicht schon Kieselgur in der Masse vorhanden war, mit Kieselgur ...t, und zwar genügen nach WENDTS Erfahrungen bereits 2 g. Alsdann wurde ...e eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, und nach Zugabe von 10 ccm ... Wasser und gutem Durchrühren weitere $2^1/_2$ Stunden unter zeitweiligem Um...auf dem Wasserbade belassen. Endlich ward das Produkt gewogen, verascht ...eder gewogen. Die Differenz stellt das Gewicht der erhaltenen Kondensations...ar. Es wurden erhalten a) 4,55 g entsprechend ca. 32,5 % vom Gewichte des ...dten Gemenges von Benzol und Chloroform, b) 4,65 g entsprechend 33,5 %, ...g entsprechend 44,0 %. Wenn die Methode auch ungenauer als die für das ...in ist, genügt auch sie zur Vergleichung des Kondensationswertes.

...on den auf Seite 583 genannten Kondensationsmitteln haben auch in ...en Verwendung gefunden: Aluminiumchlorid. Ammoniak. Borsäure. ...hylamin (Anilin, Piperidin). Essigsäureanhydrid. Eisessig. Eisen. Ka...sulfat. Kaliumhydroxyd. Natrium. Natriumäthylat. Natronlauge. Oxal... Phosphoroxychlorid. Salzsäure. Schwefelsäure. Zinkchlorid.

...s ist selbstverständlich, daſs die zahlreichen genannten Mittel einander ...zu vertreten vermögen, ja selbst solche, von denen man dieses vielleicht ...wissen Fällen erwarten könnte, geben oft, namentlich hinsichtlich der ...uten, sehr abweichende Resultate. So kondensieren sich, wie BAEYER[1] ...tierte, Aldehyde der Fettreihe mit Kohlenwasserstoffen nicht immer in ...ligender Weise bei Anwendung von Schwefelsäure oder Schwefelsäure ...Eisessig. Benzaldehyd reagiert so überhaupt nicht, während Metanitro...ldehyd[2] und Paranitrobenzaldehyd[3] es hinwiederum thun. Nach ...ENTROG[4] sind die Resultate mit Chlorzink hierbei meist recht zufrieden...nde.

Nach GATTERMANN[5] gehen die Halogenderivate der aromatischen Kohlen...stoffe die Aluminiumchloridreaktion nur schwierig oder gar nicht ein, ...en lassen sich die Halogenderivate der Phenoläther, falls nur zur Äther...e die Parastellung frei ist, hierzu sehr gut verwenden. So trifft man, gegenwärtig noch durchaus Ausnahme ist, hinsichtlich mancher Körper...n gelegentlich bereits auf eine Art Theorie der Arbeitsmethoden, deren ...chster Ausbau in den wissenschaftlichen Laboratorien mir das Ziel des ...ehr begonnenen Jahrhunderts zu sein scheint, nachdem der Abbau der ...allisierenden oder unzersetzt destillierenden Naturprodukte geleistet sein Die Eiweiſskörper und die Stärke stehen ja in einem ganz anderen

---

[1] *B.* 6. 223. — [2] *B.* 19. 2463. — [3] *D. R.-P.* 40340. — [4] *B.* 19. 1876.
[5] *B.* 28. 2872.

Kapitel. Denn der ununterbrochene Aufbau von Kohlenstoffverbin
blofs um sie dargestellt zu haben, mufs doch allmählich an Interesse v

Acetylchlorid.

Das Acetylchlorid giebt uns gleich hier im Anfang des Kapitels
Gelegenheit, darauf hinzuweisen, wie abhängig Reaktionen vom verw
Kondensationsmittel sind. Claisen[1] fand nämlich bei seinen Unters
über die Einwirkung von Orthoameisensäureester auf β-Ketonsäureest
diese in zwei Richtungen verlaufen kann. Mit Acetylchlorid als K
sationsmittel tauscht der Orthoameisensäureester zwei seiner Äthoxyl
gegen den Karboxylsauerstoff aus. Fügt man nämlich zur Mischu
Acetessigester und Orthoameisensäureester Acetylchlorid, so tritt s
Erwärmung und schliefslich ein Aufkochen ein. Die Rektifikation
als Vorlauf Essigester und Ameisensäureester, während aus dem Rü
durch fortgesetztes Destillieren ein krystallinisches Produkt erhalten wi
bei 31° schmilzt und ohne Zersetzung bei 200° siedet. Es ist dies
oxykrotonsäureester $CH_3C(O.C_2H_5)=CH.COO.C_2H_5$. Bei Anwendu
Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel reagiert der Orthoamei
aber mit dem Methylen des Ketonsäureesters, indem unter Austritt v
Alkoholmolekülen ein Oxymethylenderivat entsteht.

Aluminium und Aluminiumamalgam.

Beim Zink werden wir finden, dass es öfters für Kondensations
verwendet worden ist. Frankland und Turner haben einmal an
Stelle Aluminium in Blattform nebst etwas Zinkfeile benutzt. In d
sicht Allylphenol darzustellen, liefsen sie ein Gemisch von 500 g Phen
500 g Allyljodid in einen mit Rückflufskühler versehenen Kolben fliel
dem sich das Aluminium befand. Das nach heftiger Reaktion er
Öl erwies sich aber nach seiner Reinigung nicht als Allylphenol, sond
Propylphenol, indem die bei der Reaktion disponibel werdende Jodwas
säure zufolge den Gleichungen

$$C_6H_5.OH + C_3H_5J = HJ + C_6H_4{<}^{OH}_{C_3H_5}$$

und

$$C_6H_4{<}^{OH}_{C_3H_5} + 2HJ = J_2 + C_6H_4{<}^{OH}_{C_3H_7}$$

die Allylgruppe sogleich in die Propylgruppe übergeführt hatte.

Nach Hirst und Cohen[2] ist auch Aluminiumamalgam für Kondens
geeignet. Man soll von ihm nur sehr geringe Mengen nötig habe
setzten sie, um Diphenylmethan zu erhalten, zu 65 ccm Benzol 0,5
Amalgams in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben, durch
30 g Benzylchlorid innerhalb einer Stunde einfliefsen liefsen.

$$C_6H_6 + C_6H_5 - CH_2Cl = {}^{C_6H_5}_{C_6H_5}{>}C{<}^{H}_{H} + HCl.$$

[1] *B.* 26. 2729. — [2] *J. Ch.* 1895. 1. 826.

e sich von selbst erwärmende Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade urze Zeit weiter erwärmt, worauf man durch fraktionierte Destillation phenylmethan kommt.

Aluminiumchlorid.

e Verwendung des Aluminiumchlorids für synthetische Zwecke ver- wir FRIEDEL und CRAFTS.[1] Das Verfahren erinnert, wie BAEYER[2] sagt, in Bezug auf die Mannigfaltigkeit der Erfolge fast an das n von der Wünschelrute. Sie und die Chlorzinkmethode sind wohl en in der neueren Zeit aufgefundenen synthetischen Methoden die- , mit Hilfe deren man zu den verschiedenartigsten Klassen von Körpern ist.

n dem Verfahren wäre allgemein zu bemerken, daſs die Aluminium- methode bei allen Körpern, welche gegen dasselbe empfindliche Hydr- ppen enthalten, nicht anwendbar ist. Man wird deshalb, wenn man derartige Körper verwenden will, das Wasserstoffatom dieser Gruppe ein Alkyl ersetzen müssen. Statt freier Säuren und Phenole wird man re Ester oder Äther benutzen u. s. f. Ähnlich liegen die Verhältnisse tlich der Amidogruppen.

Über die Theorie der Methode ist viel gearbeitet worden, siehe z. B. AVSON[3] und RADZIEWANOWSKI.[4]

Wenig bekannt geworden zu sein scheint bisher, daſs für den Aufbau tischer Kohlenwasserstoffe aus Benzol und Halogenalkylen Eisenchlorid esmal dem Aluminiumchlorid überlegen zu sein scheint, worüber wir rliches beim Eisenchlorid finden werden, dessen Verwendbarkeit zwar an die des Aluminiumchlorids heranreicht, aber doch auch eine recht tige ist.

Versuche mit Chromchlorid $CrCl_3$ scheinen noch nicht angestellt zu sein. Unlöslichkeit in Wasser lieſse das Anziehen von Feuchtigkeit aus uft (im Gegensatze zum Aluminiumchlorid und Eisenchlorid) fortfallen, n ihm vielleicht ein in seiner Wirkung weniger Zufälligkeiten ausgesetztes ns erwarten, falls es überhaupt brauchbar ist.)

Weiter ist hier gleich darauf hinzuweisen, daſs, wenn das Aluminium- d auch fast stets synthetisierend wirkt, dennoch auch Fälle des Gegenteils mmen. Neben der mit seiner Hilfe ausführbaren Synthese

$$C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5.CH_3 + HCl,$$

lso vom Benzol zum Toluol führt, sind auch Reaktionen entgegen- ter Art beobachtet, also z. B. der Abbau des Toluols zum Benzol nach Gleichung

$$C_6H_5.CH_3 + HCl = C_6H_6 + CH_3Cl.$$

So erhitzte JACOBSEN[5] Hexamethylbenzol $C_6.(CH_3)_6$ mit $^1/_{10}$ seines Ge- s an Metallchlorid in einem Strom trockenen Salzsäuregases bis nahe seinen Schmelzpunkt und erhielt durch Abbau Pentamethylbenzol C_6H.

---

[1] *B. Par.* 29. 2. — [2] *B.* 12. 642. — [3] *B.* 23. *R.* 767. — [4] *B.* 27. 3235.
[5] *B.* 18. 339.

$(CH_3)_5$, Durol $C_6H_2(CH_3)_4$, ja selbst Benzol, und ANSCHÜTZ und DORFF[1] haben konstatiert, daſs zuweilen bei dieser Reaktion eine Übertragung von Alkylresten aus dem einen Molekül eines aro Kohlenwasserstoffs auf ein anderes Molekül desselben Kohlenwassersto findet. So liefert z. B. Toluol $C_6H_5.CH_3$ einerseits Benzol, C_6H_6, and m- und p-Xylol $C_6H_4<^{CH_3}_{CH_3}$. Wie dieses scheinbar störende Verhal RADZIEWANSKI in manchen Fällen zu einer bedeutenden Verbesser Ausbeute dienen kann, finden wir zwei Seiten weiterhin.

LOTHAR MEYER[2] hat auf diesem Wege auch aliphatische Jodide sättigten Kohlenwasserstoffen (Paraffinen) abgebaut.

HARTMANN und GATTERMANN haben dann gefunden, daſs Alu chlorid geradezu das beste Verseifungs-, also Spaltungsmittel für Phe ist, worüber wir das Nähere im Abschnitt „Verseifen" hören.

Darstellung und Beschaffenheit des Aluminiumchlorids

Man hat lange angenommen, daſs möglichst reines Aluminiumchlo besten Ausbeuten geben wird, doch ist das nach neueren Angaben von nicht der Fall. Denn er findet, dass man bei Verwendung ganz Chlorids in einzelnen Fällen viel geringere Ausbeuten erhält als mit reinen Präparaten. Als letztere benutzte er entweder die Handelsw ein durch ein- bis zweistündiges Liegen an der Luft durch Wasseran geschwächtes Präparat, dessen nunmehriger Oxydgehalt wohl die g Wirkung veranlaſst.

Da somit der Erfolg des Verfahrens von der Beschaffenheit de wandten Chlorids abzuhängen scheint, worauf z. B. auch VICTOR hinweist, bleibt nach des Verfassers Meinung nur übrig, wenn ma Ausbeuten erzielen will, den betreffenden Versuch mit verschiedenen des Chlorids anzustellen.

Wäre nicht daraufhin vielleicht in Erwägung zu ziehen, ob das miniumchlorid für diese Synthesen nicht manchesmal durch eine ständigeren Doppelverbindungen, wie Kalium- oder Natriumaluminiumch oder durch seine Verbindung mit schwefliger Säure u. s. w. für be Fälle — ersetzbar ist, bei denen die leichter in bestimmter Form schaffende Zusammensetzung die Reaktionen unabhängig vom unkon baren Einflusse des Kondensationsmittels macht?

Für die Darstellung des Chlorids, dessen Schmelzpunkt[5] bei 194° im Laboratorium sind viele Vorschriften gegeben. Wir wollen zwei von folgen lassen.

Nach STOCKHAUSEN und GATTERMANN[6] stellt man es folgender Ar Ein möglichst weites, schwer schmelzbares Verbrennungsrohr, welches an einen Seite zu einem engeren Rohre ausgezogen ist, wird mit Hilfe doppelt durchbohrten Korkes mit einem weithalsigen Pulverglase verbu während die zweite Durchbohrung ein nicht zu enges Ableitungsrohr, das Abzuge führt, trägt. Durch die Röhre, die im Verbrennungsofen liegen

[1] *B.* 18. 657. — [2] *B.* 27. 2766. — [3] *B.* 26. 1960. — [4] *B.* 29. 847.
[5] *B.* 24. 2577. — [6] *B.* 25. 3521.

...spänen beschickt ist, wird ein Strom von trockenem, salzsaurem ...itet. Nachdem in Rücksicht auf die Bildung von Knallgas alle Luft ...ben ist, erhitzt man mit der Vorsicht, dafs das Aluminium nicht zu ... zusammenschmilzt, worauf das Chlorid übersublimiert. Den Kork ...verglases schützt man durch eine Asbestpappe vor dem Anbrennen. ...e 4 Teile Chlorid aus 1 Teil Metall.

...ch ASKENASY[1] erhitzt man Aluminiumspäne in einem Rohre, das in ...ldampf hängt, wozu also der Apparat *b* von Seite 262 dienen kann, in ...em Gas. So weit der Schwefeldampf steigt, bleibt das Aluminium- gasförmig, während es sich in der höheren Zone ansammelt.

Verwendungsweise des Aluminiumchlorids.

Die Verwendungsweise des Aluminiumchlorids findet in zweierlei Weise einmal so, dafs es direkt mit den zu kondensierenden Stoffen gemischt und zweitens, dass hierbei Verdünnungsmittel angewendet werden.

a) Direkte Einwirkung.

...s Gefäfs benutzt man für diese Reaktionen nach ANSCHÜTZ[2] einen ...igen Rundkolben, der mittels eines Vorstofses mit vertikalem Ansatzrohr ...em Rückflufskühler verbunden ist. Durch das Ansatzrohr kann das ...iumchlorid bequem hineingebracht, sowie während der Reaktion ein ...meter zur Kontrolle der Reaktionstemperatur in die Flüssigkeit einge- ...werden (siehe Seite 34). Nachdem man, wenn nötig, die Reaktion ...Erwärmen im Wasserbade unterstützt hat, giefst man nach beendeter ...sserstoffentwicklung das Reaktionsprodukt in Wasser und schüttelt mit Benzol, Äther u. s. w. aus.

Was die Ausbeuten anbetrifft, so liefsen sie bei dem Verfahren häufig ...chen übrig und wechseln bei verschiedenen Körperklassen; so sollte ...e bessere Ausbeute bei der Darstellung von Derivaten der Homologen ...zols als bei diesem selbst erhalten, und das Umgekehrte scheint nach ...r[3] der Fall zu sein, wenn man sie auf halogenisierte Benzolderivate ...det. Das meiste hiervon wird aber durch GATTERMANNS Darstellung ...scher Aldehyde, die wir bald kennen lernen, widerlegt.

Vielleicht ist die Einwirkung des Chlorids auf die unverdünnt zur Ver- ...ng gelangenden Ausgangsmaterialien in vielen Fällen zu heftig und deshalb zur Harzbildung.

Hierfür spricht, dafs die Ausbeuten bei niedriger Temperatur bessere als ...erer sein können. So kam SENKOWSKI[4] zum Trimethylphenylmethan, ... in einem mit Eis sorgfältig gekühlten Kolben 200 g Aluminiumchlorid, ... Isobutylchlorid und 600 g Benzol zusammengab,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big\rangle CCl + C_6H_6 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big\rangle C-C_6H_5 + HCl,$$

[1] *D. R.-P.* 76909; siehe auch *B.* 30. 1314. — [2] *Ann.* 235. 154.
[3] *B.* 24. 3766. — [4] *B.* 23. 2413.

und darauf achtete, dafs die Temperatur im Verlauf der Synthese nicht über 4° stieg. Die Reaktion dauerte zwar 2 Tage, lieferte aber auch 70% der theoretischen Ausbeute. Dagegen erhält man bei 25—30° schon fast kein Butylbenzol mehr. Der Inhalt des Kolbens ward bei diesen Versuchen in Eiswasser gegossen, die Kohlenwasserstoffe wurden mit Wasserdampf übergetrieben und hernach fraktioniert.

Hier haben wir nun Ansichten von RADZIEWANWSKI[1] über diese Synthese anzufügen, welche für die Darstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit aliphatischen Seitenketten nach dieser Methode von gröfstem Wert sind, weil sie die Ausbeuten aufserordentlich erhöhen.

Bei der Synthese mittels Aluminiumchlorids, sagt er, geht immer ein grofser Teil der reagierenden fetten Radikale für die Ausbeute verloren, indem sie sich an den Benzolkern des schon synthetisierten aromatischen Kohlenwasserstoffs anlagern und unerwünschte höhere Homologe bilden. So erhielt SEMPOTOWSKI[2] aus 7 Teilen Äthylbromid und 10,5 Teilen Benzol 33% Äthylbenzol, während der Rest der vorhandenen Äthyle, also verloren ging.

$$C_6H_6 + C_2H_5Br = C_6H_5-C_2H_5 + HBr.$$

Beim Verfolgen dieser Reaktion kam er zur Ansicht, dafs man zwei Mafsregeln in Anwendung bringen mufs, um diesem Übelstande abzuhelfen, und zwar 1. Die Anwendung eines gröfseren Überschusses des Lösungsmittels, das ist hier des Benzols (darauf kommen wir später ausführlich zurück, wenn wir die gesamten bisher benutzten Lösungsmittel kennen lernen); 2. Destruktion der gebildeten höher siedenden Produkte wiederum mittels Aluminiumchlorids in Benzollösung. In dieser Absicht nahm er zur Darstellung von Äthylbenzol: 150 g Aluminiumchlorid, 1 kg Äthylbromid und 2 kg Benzol, liefs die Reaktion bei der Temperatur von ca. 70° C. und schliefslich noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen. Beim Verarbeiten des Reaktionsprodukts erhielt er 510 g Äthylbenzol, also 52% der theoretischen Ausbeute. Die gebildeten höher siedenden Produkte, und zwar: Diäthylbenzole, 51 g Triäthylbenzole und 10 g über 220° C. siedende Kohlenwasserstoffe unterwarf er der Destruktion, indem er dieselben in 500 g Benzol löste und unter Zusatz von nochmals 12 g Aluminiumchlorid fünf Stunden lang am Rückflufskühler bis zum Sieden erwärmte.

Beim Verarbeiten des Produkts erhielt er jetzt aus ihm noch: Äthylbenzol, 10 g Diäthylbenzole, 3 g Triäthylbenzole und 5 g über 220° siedende Kohlenwasserstoffe.

Diese Zahlen beweisen, dafs aus der ursprünglichen Quantität der höher siedenden Kohlenwasserstoffe unter diesen Umständen 55 g Diäthylbenzole, 48 g Triäthylbenzole und 5 g höher siedende Kohlenwasserstoffe der Destruktion unterlagen, dafs hier also der weitaus gröfsere Teil der Kohlenwasserstoffe mit zwei und mehr Seitenketten, unter Einwirkung von Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol, ebenfalls in Äthylbenzol überzuführen gelungen ist; die Ausbeute erhöhte sich auf diese Weise auf 71%.

[1] *B.* 27. 3235.
[2] *B.* 22. 2662.

[D]OEBNER und WOLFF[1] kamen zum Dibenzoylhydrochinon

$$2\,C_6H_5.CO.Cl + C_6H_4{<}^{OCH_3}_{OCH_3} = {}^{C_6H_5-CO}_{C_6H_5-CO}{>}C_6H_2{<}^{OCH_3}_{OCH_3} + 2\,HCl\,,$$

. 1 Mol. Hydrochinondimethyläther mit 2 Mol. Benzoylchlorid in einem auf 190—200° erhitzten und Chloraluminium allmählich hinzusetzten. [m]ußte also ein Äther statt des freien Hydrochinons gewählt werden, [d]as Metallchlorid sonst auf dessen Hydroxylgruppen gewirkt hätte.) 48stündiger Dauer der Einwirkung erfolgte auf erneute Zugabe von Chlor[alum]inium keine Salzsäureentwickelung mehr. Das Produkt wurde schliefslich [al]koholischer Kalilauge verseift und aus der kalischen Lösung durch [Salz]säure das Oxyketon ${}^{C_6H_5-CO}_{C_6H_5-CO}{>}C_6H_2{<}^{OH}_{OH}$ gefällt.

[J]ACOBSEN[2] trug in 50 g Phosgen, das auf —10° abgekühlt war, 70 g [Penta]methylbenzol und hernach allmählich 5—10 g Aluminiumchlorid ein, [wora]uf das Ganze zwei Wochen lang unter jeweiligem Umschütteln bei einer [ni]cht übersteigenden Temperatur stehen blieb. Die Flüssigkeit wurde kurze Zeit in flachen Schalen der feuchten Luft ausgesetzt, darauf mit [Wass]er und überschüssiger Natronlauge, um das Säurechlorid in das Natrium[salz ü]berzuführen, erwärmt und die Lösung des letzteren von geringen Mengen [Pentam]ethylbenzols getrennt und mit Salzsäure gefällt. Auf diesem Wege die Pentamethylbenzoesäure in sehr befriedigender Ausbeute erhalten

$$C_6(CH_3)_5H + COCl_2 = C_6(CH_3)_5COCl + HCl.$$

[Auf] diese Reaktion der direkten Überführung eines aromatischen Kohlen[wasser]stoffs in die zugehörige Karbonsäure wiesen wir schon Seite 385 hin.

Versuche von TERRISSE, ob man nicht aus dem Anhydrid der Naphtal[säure] (1,8-Naphtalinkarbonsäure) und den Phenolen phtaleinähnlich konstituierte [Körp]er darstellen könne, hatten keinen Erfolg gehabt, weil, wie JAUBERT[3] nicht das richtige Kondensationsmittel zur Verwendung gekommen war. Naphtalsäure wirkt auf Phenol nicht ein, wenn konzentrierte Schwefel[säure], Zinkchlorid oder Zinnchlorid zur Anwendung kommen. Wird aber [Alum]iniumchlorid benutzt, so erhält man mit groſser Leichtigkeit das Phtalein [gemäß] der Gleichung

$$\underset{\text{(Naphtalinkerne)}}{O{-}C{-}O{-}C{-}O} + 2\,C_6H_5.OH = \underset{\text{(Naphtalinkerne)}}{\overset{HO.H_4C_6\quad C_6H_4.OH}{C{-}O\;\;C{-}O}} + H_2O.$$

[Es] werden 20 g Naphtalsäureanhydrid, 80 g Phenol und 50 g Aluminium[chlo]rid in einem Rührcylinder gut zusammengemischt und im Ölbade auf [...]° erhitzt. — Bald tritt eine heftige Salzsäure-Entwickelung ein, die Masse [schäu]mt, wird dünnflüssig und nimmt eine gelbgrüne Farbe an. — Nach [einig]en Stunden wird die Schmelze fester und nimmt nach und nach die rote

[1] *B.* 12. 661. — [2] *B.* 22. 1220. — [3] *B.* 26. 992.

Farbe mit grünem Reflex der Phenolnaphtaleinschmelze an. Nach ea.
den wird die noch heifse Schmelze in Wasser gegossen und mit viel
gekocht, um das unveränderte überschüssige Phenol zu entfernen.
Wasser unlösliche Rückstand wird dann in verdünnter Natronlauge
Hitze gelöst. Die tiefrote Lösung wird filtriert und nach dem Erkal
Phenolnaphtalein mit Salzsäure gefällt. Man filtriert, wäscht und t
bei gewöhnlicher Temperatur. Die Ausbeute beträgt 25 g. Das rohe I
ist schon ziemlich rein, doch nicht aschenfrei und enthält stets eine
Menge von Aluminiumsalzen. Man extrahiert es mit Äther, dessen
stand man mit absolutem Alkohol und Tierkohle kocht. Das Filt
setzt man mit viel Wasser, worauf das Phtalein als mikrokrystall
Pulver erhalten wird.

Dafs man auch gasförmige Körper in Gegenwart von Aluminium
zur Reaktion auf aromatische Kohlenwasserstoffe bringen kann, ist
bekannt. Leitet man z. B. durch mit dem Chlorid versetztes Benzol[1] sch
Säure, so wird diese unter Bildung von Benzolsulfinsäure addiert

$$C_6H_6 + SO_2 = C_6H_5{-}SO_2H,$$

und leitet man Sauerstoff[2] durch, so erhält man Phenol.

Galle[3] meinte allerdings, dafs es zweckmäfsiger ist, an Stel
gasförmigem Äthylchlorid flüssiges Äthylbromid auf mit Aluminium
versetztes Benzol bei 100° im zugeschmolzenen Rohr wirken zu lassen.
neunstündigem Erhitzen hatte sich hauptsächlich Tetraäthylbenzol g
und nach weiteren sechs Stunden war es gröfstenteils in Hexaäthy
übergegangen.

Zu welch glänzenden Resultaten die Einwirkung gasförmiger Kör
aromatische Kohlenwasserstoffe aber in Gegenwart von Aluminiumchlorid
richtigen Bedingungen führen kann, zeigen uns die schon erwähnten
20 Jahre später von Gattermann theoretisch und praktisch so erfo
durchgeführten Methoden zur Gewinnung aromatischer Aldehyde auf
Wege.

Gattermann und Koch[4] wiesen im Jahre 1897 darauf hin, da
direkte Synthese aromatischer Aldehyde mit Hilfe der Friedel-Kraft
Reaktion bis zu dieser Zeit noch nicht ausgeführt worden war, was
Grund in der Nichtexistenzfähigkeit des Ameisensäurechlorids hat,
bekanntlich bei seiner Bildung sofort in Kohlenoxyd und Salzsäure z

$$H.CO.Cl = CO + HCl.$$

Sie kamen nun auf den Gedanken, an Stelle des unbeständigen C
dessen Spaltungsstücke, also Kohlenoxyd und Salzsäure, bei Gegenwa
Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenoläther
einwirken zu lassen, um so zu Aldehyden zu gelangen. Auch sie er
wie ihre Vorgänger, die dieses schon versucht haben, unter diesen Um
weder aus Benzol noch aus Anisol die geringste Spur Aldehyd. Aus

[1] *J. B.* 1878. 739. — [2] *Ann. Ch. Ph.* 6. 14. 433. — [3] *B.* 16. 1744.
[4] *B.* 30. 1622.

bildete sich eine wenn auch nur äufserst geringe Menge eines ...ds.

...ieser Fingerzeig, welcher ihnen die Durchführbarkeit der Reaktion ..., war für sie die Veranlassung, die jetzt nicht mehr aussichtslos er...nden Arbeiten so lange fortzusetzen, bis es ihnen schliefslich nach zahl... Versuchen gelang, die gesuchten Aldehyde in guter Ausbeute zu ...n. Nachdem sie mit den verschiedensten Kondensationsmitteln wie ...ohr, Platinasbest, Tierkohle, Kieselgur u. s. w. vergebliche Versuche ...ührt hatten, kamen sie auf den Gedanken, ob die Reaktion nicht etwa ...genwart von Kupferchlorür, welches sich ja mit Kohlenoxyd vereinigt, ...führbar sei. Beim Kupferchlorür kommen wir darauf nochmals aus...ch zurück.

Die durch den aromatischen Kohlenwasserstoff gleichzeitig geleiteten Kohlenoxydgas und Salzsäure verhalten sich also in Gegenwart des ...iniumchlorids und Kupferchlorürs so, als ob man Ameisensäurechlorid ...O.Cl einwirken liefse

$$CO + HCl = H.CO.Cl$$

dieses wieder kondensiert sich mit dem Kohlenwasserstoff unter Salz...abspaltung im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_6 + Cl.HCO = C_6H_5.CHO + HCl.$$

Die Darstellung hat sehr bald technische Verwertung gefunden, und so ... wir die Arbeitsweise, wie sie in einem Patente empfohlen wird, wieder, ...e sich, wie meist, durch Präzision der Angaben auszeichnet.

Man leitet also für diese Aldehyddarstellung in eine Mischung von ...g Toluol, 10 kg Aluminiumchlorid und 1 kg Kupferchlorür bei einer ...eratur von 60—70° durch ein Gabelrohr trockenes Kohlenoxyd und ...mige Salzsäure, wobei die anfänglich graue Lösung eine gelbrote ...e annimmt. Nach ca. sechsstündigem Einleiten fügt man nochmals ... Aluminiumchlorid und 0,5 kg Kupferchlorür zu, und läfst die Reaktion ... weitere 6 Stunden gehen. Dann giefst man in Eiswasser, destilliert den ...hyd, sowie unverändertes Toluol mit Wasserdämpfen über, und trennt ... mit Bisulfit. Der erhaltene Methylbenzaldehyd ist die Paraverbindung ... Siedepunkt 204°.

Auf gleiche Weise erhält man z. B.

CH_3 / CH_3 / CHO	CH_3 / CHO / H_3C / CH_3	CH_3 / CH_3 / CHO
Dimethylbenzaldehyd aus m-Xylol	Trimethylbenzaldehyd aus Mesitylen	Dimethylbenzaldehyd aus o-Xylol

Da der Aldehyd aus Mesytilen sich nur äufserst schwer mit Bisulfit ...reinigt, mufs seine Reinigung in etwas anderer Weise erfolgen. Man ver...rt hier am besten so, dafs man das Gemisch von Kohlenwasserstoff und ...ldehyd mit dem gleichen Volumen Anilin ca. eine Stunde zum gelinden

Sieden erhitzt, wobei man nur ein kurzes Steigrohr verwendet, da
gebildete Wasser entweichen kann. Alsdann destilliert man das unv
Mesitylen sowie das überschüssige Anilin mit Wasserdampf über. D
flüchtige Öl, welches die Benzylidenverbindung des Trimethylbenzald
der Formel

CH_3

CH=NC

H_3C

CH_3

darstellt, wird mit Schwefelsäure versetzt und wieder mit Was
destilliert, wobei dann reiner Mesitylaldehyd übergeht.[1]

Als GATTERMANN die Synthese auf Phenoläther, welche erf
gemäfs die FRIEDEL-CRAFTSsche Reaktion leichter als Kohlenwas
eingehen, übertragen wollte, zeigte sich, dafs gerade hier die Reaktion
Das Versagen ist in diesem Falle darauf zurückzuführen, dafs das s
these erforderliche Kupferchlorür sich bei Gegenwart von Aluminiu
in den Phenoläthern nicht auflöst.

Von der Überlegung ausgehend, dafs die Blausäure bezw. gewis
vate derselben in der tautomeren Form C=NH auftreten können,
es ihm aber nicht unmöglich, dafs wie Kohlenoxyd so auch die Bl
sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid an aromatische Verbindun
lagern könne. Diese Reaktion erschien ihm um so aussichtsvoller, w
Doppelverbindung von Blausäure und Salzsäure bereits beschrieben ist,
wie aus der hier folgenden Synthese sich ergiebt, die nachstehend
stitutionsformel zukommen mufs:

$$CNH + HCl = C\begin{cases} H \\ NH \\ Cl \end{cases}.$$

Dieselbe ist danach als Chlorid der Imidoameisensäure aufzufass
der Einwirkung auf aromatische Verbindungen, z. B. auf Phenoläther,
allerdings nicht direkt Aldehyde, sondern die Imide derselben entstehe

$$C_6H_5 . OCH_3 + C\begin{cases} H \\ NH \\ Cl \end{cases} = HCl + C_6H_4<\begin{matrix} OCH_3 \\ CH=NH \end{matrix},$$

aus denen jedoch leicht durch Einwirkung von Säuren oder Alkal
Aldehyde zu erhalten sein müssen. Die Versuche bestätigten die Rich
dieser Voraussetzung, indem er aus Anisol, Phenetol, Kresoläthern
fast quantitative Ausbeuten an Aldehyden erhielt.

Die Ausführung des Verfahrens, also die praktische Durchführun
theoretischen Spekulationen, gestaltet sich folgender Art:

In eine Mischung von 30 kg Toluol und 40 kg Aluminiumchlori
man bei einer Temperatur von 35—40° gasförmige trockene Blausäu

---

[1] *D. R.-P.* 98706.

...itig gasförmige Salzsäure. Das zähflüssige Reaktionsprodukt wird ...s gegossen, mit Salzsäure stark angesäuert und mit Wasserdämpfen ...ert, wobei unverändertes Toluol, sowie bei der Reaktion gebildeter ...yd übergehen, welche durch Natriumbisulfit getrennt werden. Der er...e Aldehyd erweist sich als der erwartete Paratoluylaldehyd.

Die Darstellung des Anisaldehyds aus dem Anisol wird folgender Art ...geführt: In eine Mischung von 10 kg Anisol und 10 kg Aluminium...id, welche man auf 30—40° erwärmt, leitet man mehrere Stunden ...ne gasförmige Blausäure sowie Salzsäure ein. Das braunrot gefärbte ...tionsprodukt wird auf Eis gegossen, mit konzentrierter Salzsäure ...tzt und dann der gebildete Aldehyd sowie unverändertes Anisol mit ...erdämpfen übergetrieben. Zur Trennung dieser Körper wird das abge...dene Öl mit Natriumbisulfit behandelt, wobei sich der Aldehyd auflöst, ...nd das Anisol ungelöst bleibt. „Es ist das also der dem gewöhnlichen ...engesetzte Weg der Trennung, weil man meist die Aldehyde durch ...t in feste Form überzuführen pflegt.“ Man versetzt dann die Bisulfit... mit Soda und destilliert den jetzt reinen Aldehyd wieder mit Wasser...fen über. Den Verlauf des Prozesses geben folgende Gleichungen ...r:

$$C_6H_5 . OCH_3 + Cl . CH{=}NH = HCl + C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OCH_3 \; (1) \\ \diagdown CH{=}NH \; (4) \end{matrix}$$

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ \diagdown CH{=}NH \end{matrix} + H_2O = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OCH_3 \; (1) \\ \diagdown CHO \; (4) \end{matrix} + NH_3 .$$

... Phenole werden auf diesem Wege in Oxyaldehyde übergeführt, wobei ... Aldehydrest in die Parastellung zur Hydroxylgruppe geht, so dafs vom ...nol selbst ausgehend p-Oxybenzaldehyd erhalten wird.

$$C_6H_5 . OH + HCN + HCl = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CH{=}NH \end{matrix} + HCl$$

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CH{=}NH \end{matrix} + H_2O = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \; (1) \\ \diagdown CHO \; (4) \end{matrix} + NH_3 .$$

Den Verlauf dieser Reaktion[1] giebt folgendes für diesen typische Beispiel ...der.

20 kg Phenol werden eventuell unter Zusatz eines geeigneten Ver...nungsmittels mit 20 kg wasserfreier Blausäure versetzt und in die durch ... abgekühlte Mischung werden allmählich 30 kg Aluminiumchlorid einge...n. Darauf leitet man unter Kühlung mehrere Stunden gasförmige Salz...e ein, und läfst im Verlaufe von ca. 5 Stunden die Temperatur bis ...efslich auf 40—50° steigen. Nach dem Erkalten giefst man das Reaktions...dukt auf Eis, kocht kurze Zeit mit Salzsäure auf, und äthert nach ... Sättigen mit Kochsalz den entstandenen Aldehyd sowie unverändertes ...nol aus. Man schüttelt darauf die ätherische Lösung mit Bisulfit und ...t den p-Oxybenzaldehyd durch Schwefelsäure in Freiheit. Er schmilzt ...ich bei 115—116°. Mit sauren Phenoläthern gelingt die Reaktion in

---

[1] *D. R.-P.* 101333.

gleicher Weise, und man erhält z. B. aus Resorcinmonomethyläther d
Vanillin isomeren Aldehyd von der Konstitution

OH / ⌬ / O . CH_3 / CHO ,

den fast 20 Jahre früher TIEMANN und PARRISIUS[1] durch Einwirk
Resorcinmethyläther, Chloroform und Natronlauge aufeinander in se
Ausbeute und nach sehr schwieriger Reinigung erhalten haben, so
diese ganze Zeit über schwer zugänglich geblieben war.

Die Gewinnung von Ketonen mit Hilfe von Aluminiumchlorid pf
Gegenwart von Verdünnungsmitteln ausgeführt zu werden. Wir le
daher weiterhin bei dieser Art zu arbeiten kennen. Aber Amine wollt
wegen der Nebenreaktionen, selbst wenn sie im acylierten Zustande zur
dung kamen, auch unter dieser gemäſsigten Einwirkung nicht in Keton
führen lassen und so sind Amidoketone bis zum Jahre 1898 schwer z
lich geblieben, obgleich bereits früher[2] ein ausführliches Verfahren zu
Darstellung veröffentlicht wurde. Doch versagt dieses, wenn man nac
zu arbeiten versucht. Im genannten Jahre fand man, daſs aber au
sich unter den richtigen Bedingungen in Gegenwart von Schwefelkohl
sehr wohl gewinnen lassen. Wir finden das Verfahren daher eb
weiterhin.

Daſs Aluminiumchlorid die Bildung von Triphenylmethanderivate
Tetrachlorkohlenstoff und Aminen sehr begünstigt, sehen wir aus folg
Aus dem Jahre 1858 stammt bekanntlich bereits die Beobachtung Hofm
daſs Tetrachlorkohlenstoff an und für sich auf Anilin unter Bildung
Fuchsin, welches, wie wir heute wissen, ein Triphenylmethanabkömmli
einwirkt. Technische Verwertung konnte diese Beobachtung nicht er
weil die Reaktion sehr wenig glatt verläuft. Etwa 33 Jahre später h
HEUMANN[3] gefunden, daſs so wie Anilin auch zahlreiche andere arom
Amine mit Chlorkohlenstoff direkt bei höherer Temperatur reagieren, daſ
jedoch ebenfalls meist wertlose Zersetzungsprodukte entstehen, so lange
Aluminiumchlorid zugefügt wird. Dann bilden sich aber ziemlich leicht b
bare Triphenylmethanfarbstoffe. Es genügt meist die mit Aluminium
gemengten Agentien einige Stunden im Wasserbade unter Rühren zu e
So kommt man zum Methyldiphenylaminblau, indem man zu 150 kg l
diphenylamin, die sich in einem mit Rückfluſskühler versehenen Ke
finden, 75 kg gepulvertes Aluminiumchlorid setzt, auf 70° erwärm
innerhalb 2 Stunden 70 kg Tetrachlorkohlenstoff zuflieſsen läſst.
weiterem sechsstündigem Rühren bei einer Temperatur von 90—100°
Farbstoffbildung beendet. Die kupferglänzende Schmelze wird zur Ent
des Aluminiumchlorids mehrmals mit Wasser ausgekocht, und da

[1] *B.* 13. 2366. — [2] *D. R.-P.* 56971.
[3] *D. R.-P.* 66511.

oder Xylol, welche unverbrauchtes Methyldiphenylamin aufnehmen, ...elt.

Auch Phenylcyanat vereinigt sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Kohlenwasserstoffen, und im Anschlufs an die Gleichung

$$C_6H_6 + CON.C_6H_5 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$$

...t man zu einem Säureanilid, welches bei der Verseifung dann die be...de aromatische Karbonsäure liefert.

Die entsprechende Art der Kuppelung, bei der ein Entweichen von Salz... der Gleichung gemäfs nicht stattfindet, tritt bei Kondensationen von ...säureanhydrid mit Benzol und seinen Homologen, sowie Diphenil u. s. w. Ebenfalls gelingt so seine Kondensation mit Phenoläthern. Auch halo...ierte Phtalsäuren sind brauchbar, so liefern nach RÉE[1] m-Chlorphtalsäure...rid und Benzol auf diesem Wege Benzoyl-m-chlor-o-benzoesäure.

$$C_6H_3.Cl{<}{}^{CO}_{CO}{>}O + C_6H_6 = C_6H_3Cl{<}{}^{COOH}_{CO.C_6H_5}.$$

Aber auch halogenisierte Kohlenwasserstoffe sind geeignet, und Phtal...anhydrid mit Chlorbenzol geben Chlorbenzoyl-o-benzoesäure.

$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}O + C_6H_5Cl = C_6H_4{<}{}^{COOH}_{CO.C_6H_4Cl}.$$

Dazu löst man z. B. 100 g Phtalsäureanhydrid in 1 kg Chlorbenzol[2] ...trägt in die heifse Lösung Aluminiumchlorid in kleinen Portionen ein, ...ange noch Salzsäure entweicht. Nach einigen Stunden ist die Reaktion ...det. Die Masse wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen, wobei sich ...neue Säure als Aluminiumsalz abscheidet. Durch Kochen mit Natrium...onatlösung wird das Zwischenprodukt zerlegt, die Lösung von der Thon... durch Filtration getrennt, und durch Ansäuern mit Schwefelsäure die ...rbenzoylbenzoesäure gefällt. Von beigemengter Phtalsäure kann sie durch ...kochen mit heifsem Wasser befreit werden, und völlig rein wird sie durch ...krystallisieren aus Benzol oder Toluol erhalten.

Selbst anorganische Chloride sind mittels Aluminiumchlorids mit orga...chen Resten zusammenschweifsbar. So erhielten MICHAELIS und SCHENK,[3] ...sie 100 g Phosphorchlorür mit 70 g Dimethylanilin mischten und 20 g ...ch sublimiertes Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen unter Abkühlung ...gaben, Dimethylanilinchlorphosphin

$$PCl_3 + C_6H_5N(CH_3)_2 = PCl_2.C_6H_4N(CH_3)_2 + HCl.$$

An Stelle des reinen Aluminiumchlorids soll es oft vorteilhaft sein, Ge...sche von ihm mit anderen Metallchloriden anzuwenden. Als solche Zusätze ...pfehlen HERRAU und CHAUDÉ[4] Eisenchlorid, Chromchlorid, Titanchlorid, ...tetrachlorid und Antimonpentachlorid.

Wie solche Gemische zu sehr komplizierten Synthesen Verwendung finden ...sen, ersehen wir aus folgendem.

Wenn man nach OTTO in eine sich in einem geräumigen Kolben be-

[1] *Ann. Ch. Ph.* 233. 238. — [2] *D. R.-P.* 75288. — [3] *Ann.* 260. 2.
[4] *D. R.-P.* 7991.

findende Auflösung von 60 Teilen reinen Guajakols[1] in 120 Teilen
allmählich 30—40 Teile eines feingepulverten Gemisches aus gleichen
Zinkchlorid und Aluminiumchlorid einträgt, so tritt unter Salzsäureentwi
alsbald eine der Gleichung

$$C_6H_4\langle{}^{OH}_{O.CH_3} + CH_3-COOH = C_6H_3\langle{}^{OH}_{O.CH_3}{}_{CO.CH_3} + H_2O$$

entsprechende so heftige Reaktion ein, daſs der Inhalt des Kolbens
schäumt, wenn man nicht durch Einstellen des letzteren in eine Sch
kaltem Wasser für eine ausgiebige Kühlung Sorge trägt. Man würd
statt Eisessig gewiſs besser Acetylchlorid verwenden, um die Nebenreakti
sich bildenden Wassers auf das Aluminiumchlorid zu vermeiden. Es bild
das Acetovanillon, also ein Keton, indem der Acetylrest an den Benzolrin
Wenn das Aufschäumen nachläſst, erwärmt man zuerst auf dem Wass
und schlieſslich über freiem Feuer, bis die Salzsäureentwickelung aufhör
in der Regel nach $1^1/_2$—2 Stunden eintritt. Beim Erhitzen über
Flamme ist darauf zu achten, daſs die Temperatur des Kolbeninhalts nicht
150° steigt und nicht unter 140° sinkt. Im ersteren Falle tritt zu
Verharzung ein, im letzteren wird das Guajakol wenig oder gar nicht angeg
Die Flüssigkeit färbt sich während des Erhitzens tief dunkel, fast sc

Gieſst man nach beendigter Reaktion den Kolbeninhalt in etwa 1
Wasser, so scheidet sich das Reaktionsprodukt als dunkelrotes, fast sch
Öl ab. Man destilliert daraus das unveränderte Guajakol im Dampfstro
und trennt die Lösung von dem ausgeschiedenen Harze durch Filtration.
kocht das Harz wiederholt mit Wasser aus und vereinigt die davon hersta
den Filtrate mit dem ersten. Die Flüssigkeit wird alsdann mit Äther ers
Den Rückstand von den Ätherauszügen nimmt man in mäſsig konzentr
Kalilauge auf und leitet durch die alkalische Lösung Kohlensäure, b
nicht mehr absorbiert wird und doppelt kohlensaures Kalium sich aussch
Man extrahiert sodann von neuem mit Äther, trennt den Äther
Filtrieren von festen, darin suspendierten, amorphen Massen und verd
denselben. Der Rückstand wird im luftverdünnten Raume destilliert u
dabei resultierende Destillat unter Durchleiten eines schwachen Kohlen
stromes der fraktionierten Destillation bei gewöhnlichem Luftdrucke
worfen. Aus dem bei 280—300° übergehenden Öle scheiden sich bei w
langem Stehen Krystalle von Acetovanillon ab. Nimmt die Krystalli
nicht mehr zu, so bringt man den Brei auf poröse Thonplatten, welc
öligen Anteile aufsaugen. Gewöhnlich ist nach ein bis zwei Tagen de
Körper davon soweit befreit, daſs man zum Umkrystallisieren desselbe
siedendem Wasser schreiten kann. Die Ausbeuten an Acetovanillon
wenig befriedigende, und ölige Verunreinigungen, die den Krystalle
haften, erschweren ihre Reindarstellung ungemein.

b) Anwendung von Verdünnungsmitteln.

Als Verdünnungsmittel bei Aluminiumchloridsynthesen kommen Sc
kohlenstoff, Petroläther und Nitrobenzol in Betracht, sowie daſs man v

---

[1] *B.* 24. 2869.

Ausgangsmaterial, welches dann zumeist ein Kohlenwasserstoff, z. B. sein wird, einen großen Überschuß anwendet. Wir wollen die Wirk- dieser Verdünnungsmittel in der angegebenen Reihenfolge betrachten.

Elbs[1] empfiehlt ganz allgemein Kohlenwasserstoffe und Säurechloride in -lenten Mengen zu mischen und so viel Schwefelkohlenstoff (siehe aber -hin beim Petroläther) zuzusetzen, bis eine klare Lösung entsteht. Alle -ese Synthese zur Anwendung kommenden Gefäße müssen gut getrocknet. In einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben wird eine dem Volum -schung entsprechende weitere Menge Schwefelkohlenstoff gegeben und -r ebensoviel Chloraluminium hinzugefügt, als das Gewicht des ange- -n Säurechlorids ausmacht. Durch den Kühler giebt man nun das zu -eitende Gemisch zu, indem man jeweils nach Zusatz der einzelnen -en abwartet, bis die Reaktion ruhiger geworden ist. Wenn alles ein- -n, erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwickelung aufhört, und nach dem Erkalten gießt man durch den Kühler sehr Wasser hinab und schüttelt um. Nach Ablauf der stürmischen Reaktion -holt man den Wasserzusatz, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, und -iert hierauf mit Wasserdampf, wobei im Rückstand die entstandenen -olekularen Ketone als schwere Öle bleiben, auf denen die wässerige -aluminiumlösung schwimmt. Die Ketone reinigt man durch Destillation, -em sie durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure von Thonerde be- -ind. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 50—80% der theore- -n.

Die Menge des angewendeten Aluminiumchlorids läßt sich in manchen ohne Beeinträchtigung der Ausbeute bis auf die Hälfte vom Gewichte Arbeit genommenen Säurechlorids ermäßigen, und die zur Reaktion Zeit wechselt von ½—2 Tagen.

Claus und Wollner[2] überschichteten 100 g Aluminiumchlorid in einem -kühler versehenen Kolben mit so viel Schwefelkohlenstoff, daß die ganze von Flüssigkeit überdeckt war. Dann trugen sie bei gewöhnlicher -eratur ein Gemisch von 100 g Paraxylol und 75 g Acetylchlorid in -n Portionen ein. Nach 1½ Stunden mußte, obwohl sich noch Salzsäure -ckelte, die Reaktion unterbrochen werden, weil sonst trotz des Schwefel- -nstoffs Verharzung eintrat.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + CH_3.COCl = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CO.CH_3\end{cases} + HCl.$$

Später hat Victor Meyer[3] ausführlich angegeben, wie man auf diesem sowohl einen wie zwei Acetylreste in Benzolkohlenwasserstoffe einführen, -n einfachen und Doppelketonen kommen kann.

Zur Darstellung von Diacetyldurol

$$(CH_3)_4C_6H_2 + 2CH_3.COCl = (CH_3)_4.C_6\begin{cases}CO.CH_3\\CO.CH_3\end{cases} + 2HCl$$

-n 1 g Durol, 6 g Chloraluminium, 2,5 g Acetylchlorid und 15 ccm -felkohlenstoff eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Darauf wird

[1] *J. pr. Ch.* 2. 33. 181. — [2] *B.* 18. 1856. — [3] *B.* 29. 847.

der Schwefelkohlenstoff möglichst rasch verdampft. Der Rückstand mit Eiswasser zersetzt, mit verdünnter Salzsäure digeriert, abgesaugt Thon getrocknet und fraktioniert; bei 323—326° geht das Diacetyldurol Ausbeute 1,3 g.

Zur Darstellung von Monoacetyldurol ist die Vorschrift die gleiche beträgt die Menge des Aluminiumchlorids 1 g. Siedepunkt 255—260°.

Auf demselben Wege läſst sich nach ihm[1] auch Mesitylen in d keton überführen.

$$C_6H_3(CH_3)_3 + 2\,CH_3.COCl = C_6H(CH_3)_3(CO.CH_3)_2 + 2\,HCl.$$

Eine gute Vorschrift ist die folgende: 5 g Mesitylen, $12^1/_2$ g A chlorid und 75 g Schwefelkohlenstoff werden langsam und unter Kühlu 30 g Chloraluminium versetzt, eine Stunde am Rückfluſskühler ge darauf wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Die zähe Masse wird sichtig mit Eis zersetzt, das abgeschiedene zähe Öl mit Äther extrahier Ätherrückstand destilliert. Der Körper zeigt Neigung zur Überschm und scheidet sich auch beim Umkrystallisieren gern ölig ab. Durch K oder durch Einimpfen eines Krystalles wird er zum Erstarren gebracht

Dieselbe Substanz erhält man, wenn man Monoacetylmesitylen in gl Weise (mit dem sechsfachen Gewichte an Aluminiumchlorid u. s. w.) mals acetyliert.

Die Anwesenheit eines Brom- oder Jodatoms hindert diese Re nicht. So lieſs SCHWEITZER[2] Brombenzol und Acetylchlorid in Gegenwar Aluminiumchlorid aufeinander wirken. Sie reagierten erst beim Erwä wobei sich eine zähflüssige Masse unter der Schwefelkohlenstofflösung abs Nach 2—3stündigem Erwärmen wurde diese Lösung abgegossen, de Kolben verbleibende dicke Rückstand mit Wasser zersetzt, die Zersetz produkte mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen, worauf nach dessen destillieren eine Krystallmasse von Acetylbrombenzol

$$C_6H_5Br + CH_3{-}COCl = C_6H_4{<}{}^{Br}_{CO.CH_3} + HCl$$

zurückblieb.

KUNKEL[3] ist mittels folgenden Verfahrens von Aminen aus zu K gekommen (siehe S. 596). Man giebt zu einer Mischung von 20 g Acet 50 g Acetylbromid und 50 g Schwefelkohlenstoff innerhalb 5—10 Mi 70 g gepulvertes Aluminiumchlorid.

$$C_6H_5.NH.CO.CH_3 + CH_3.COBr = C_6H_4{<}{}^{CO.CH_3}_{NH.CO.CH_3} + HBr.$$

Die Masse färbt sich unter starker Erwärmung intensiv rot. Zur V ständigung der Reaktion erwärmt man noch eine weitere halbe Stunde au Wasserbade. Man gieſst darauf den Schwefelkohlenstoff ab, und versetz Rückstand mit Eiswasser. Die braune bröcklige Masse wird abfiltrie

[1] *B.* 29. 1413. — [2] *B.* 24. 550. — [3] *D. R.-P.* 105199.

Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Das Filtrat ver-[illegible] mit Wasser, worauf sich Krystalle abscheiden. So wurden 15,8 g [illegible]lacetanilid erhalten, die beim Kochen mit 60 g 15 prozentiger Salz-[illegible] 11 g p-Amidoacetophenon $C_6H_4<{CO.CH_3 \atop NH_2}$ lieferten. Geht man statt [illegible]cetylbromid vom Chloracetylchlorid aus, so erhält man ein gechlortes [illegible]keton u. s. f.

[M]it Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel unter Verwendung von [illegible]ertem Aluminiumchlorid erhielt GATTERMANN[1] nach der Gleichung

$$C_6H_6 + Cl.CO.NH_2 = C_6H_5.CO.NH_2 + HCl$$

quantitativ Benzamid aus Benzol und Harnstoffchlorid. GOTTSCHALK[2] [illegible], als er 20 g Pentamethylbenzol in 60 g CS_2 löste, 20 g Harnstoff-[illegible]d und allmählich 24 g Aluminiumchlorid zugab, nach kurzem Erhitzen [illegible] Wasserbade 80% der theoretischen Ausbeute an Amid der Penta-[illegible]benzoesäure. (Siehe wegen dieser Säure auch Seite 591 und 385.)

[D]ie vorteilhafte Wirkung des Schwefelkohlenstoffs sollte nach ELBS eine [illegible]be sein. Fürs erste dient er als Verdünnungsmittel, welches eine lang-[illegible]ruhige Umsetzung sichert. Dann hält er beim Erwärmen die Tempe-[illegible]stets in der für die Reaktion günstigsten Höhe von etwa 50°, und [illegible]lich verhindert er, daſs bei der heftigen Einwirkung des Wassers auf [illegible]ktionsmasse ein Teil von ihr verharzt. Gerade dieser letztere Umstand [illegible]e sich ELBS überzeugt hat, besonders wesentlich. Später hat er[3] aber [illegible]en, daſs der Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs doch für manche [illegible]iumchloridreaktionen zu niedrig liegt, und benutzte höher siedende [illegible] von Petroläther als Verdünnungsmittel.

[S]o liegt die günstigste Temperatur für die Bildung von Phenylbenzoyl-[illegible]zoesäure aus Diphenyl und Phtalsäureanhydrid

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle O = C_6H_4\left\langle{CO-C_6H_4-C_6H_5 \atop COOH}\right.$$

[G]egenwart unseres Chlorids zwischen 90—100°, weshalb Petroläther von [illegible] Siedepunkt verwandt wurde.

Diese Methode giebt im allgemeinen sehr gute Resultate beim Benzol [illegible] seinen Homologen. Weniger gut sind sie bei komplizierteren aromatischen [illegible]enwasserstoffen, wo sie mitunter ganz im Stiche läſst. Im Kern halo-[illegible]erte Körper reagieren schlecht, Nitrokohlenwasserstoffe[4] so gut wie [n]icht.

Gerade dieser zuletzt angegebene scheinbar recht unerfreuliche Mangel [illegible] Methode hat aber zu einer bedeutend erweiterten Anwendungsfähigkeit [illegible] FRIEDEL-CRAFTSchen Synthese durch BEHN[5] geführt. Von der Be-[illegible]chtung ausgehend, daſs Nitrobenzol und seine Homologen die Eigenschaft [illegible], die bei dieser Synthese entstehenden Aluminiumdoppelverbindungen zu [illegible], wurden von ihm diese Nitrokohlenwasserstoffe als Lösungsmittel für die [illegible]ese von Phenolketonen untersucht. Die von Erfolg gekrönten Versuche [illegible]en, daſs die Ausbeuten und die Reinheit der Produkte besser als bei

---

[1] *Ann.* 244. 50. — [2] *Dissertation.* Rostock. 1888. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 41. 147.
[4] *B.* 25. 3523. — [5] *D. R.-P.* 95901.

der NENCKI- und SIEBERschen Methode sind, die Chlorzinkeisessig z
stellung dieser Körper benutzen.[1] BEHNS Verfahren macht also die S
bei Anwesenheit von Halogen- oder Alkylgruppen im Kern des Kohlen
stoffs brauchbar.

Er löst z. B. 10 g Thymol in 50 ccm Nitrobenzol. Die kalte
wird mit einem Überschufs der berechneten Menge von Acetylchlorid
und dann werden allmählich 30 g Aluminiumchlorid eingetragen. W
Salzsäuregasentwickelung aufgehört hat, wird die Reaktionsmasse dur
tragen in kaltes Wasser zersetzt, sodann kurze Zeit mit verdünnter S
erwärmt und nach dem Erkalten mit einem Lösungsmittel wie Äther
schüttelt. Der ätherischen Lösung wird das Thymolketon durch ve
Alkalilauge entzogen und aus der alkalischen Lösung durch Säure
Die Ausbeute an dem neuen Körper

$$C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\OH\\C_3H_7\end{array}\right. + CH_3.COCl = C_6H_2\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\OH\\C_3H_7\\CO.CH_3\end{array}\right. + HCl$$

ist fast quantitativ.

In einigen Fällen genügt für das Gelingen der Kondensation ni
Reaktionstemperatur, sondern äufsere Wärmezufuhr ist nötig. Man e
alsdann auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwic

Wir kommen nun zur Verwendung des an der Reaktion bet
Benzols in grofsem Überschusse, der gleichzeitig als Verdünnungsmittel

Als beste Darstellungsweise des Triphenylmethans galt die Verarb
von 1000 g Benzol, 200 g Chloroform und 300 g Aluminiumchlorid,

$$3C_6H_6 + CHCl_3 = H-C\left\langle\begin{array}{l}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{array}\right. + 3HCl,$$

wobei eine Ausbeute von etwa 150 g Triphenylmethan erhalten wir
seiner Arbeit über das sehr wechselnde Verhalten der Aluminiumchlorid
die wir bereits anführten, giebt dann BILTZ an, dafs man die gleich
ein wenig bessere Ausbeute unter Anwendung reinen Aluminiumchlorids
folgender Vorschrift erhält. Zu einem Gemisch der angegebenen Mengen C
form nnd Benzol, welches mit Chlorcalciumstücken durch ein etwa 12stü
Stehen getrocknet ist, werden 100 g Aluminiumchlorid, das ist also n
der bis dahin üblichen Menge, in etwa acht Portionen binnen 30—40 M
eingetragen. Durch Umschütteln wird die Lösung des Aluminiumch
beschleunigt. Nach dem Eintragen der ersten Portionen wartet man, b
Masse unter starker Erwärmung und lebhafter Salzsäureentwickelung in Re
getreten ist, wobei es gut ist, durch direktes Sonnenlicht oder schwach
wärmen die Umsetzung einzuleiten. Währenddessen ist der Kolben mit
Rückflufskühler und dieser mit einem Ableitungsrohr und Auffangsvorric
für die entweichenden Gase und Dämpfe versehen. Nach Zusatz der
gebenen Menge Aluminiumchlorid läfst man die Mischung eine Stunde s
schüttelt nach dem Erkalten mit Wasser durch, wobei sich die dunkle ben
Schicht hell grünlichbraun färbt, trocknet, destilliert das überschüssige B

[1] *J. pr. Ch.* 2. 23. 147.

nnt in üblicher Weise durch eine Destillation des Rückstandes bildete Diphenylmethan vom Triphenylmethan und beide von einem destillierenden Rückstand, und krystallisiert das Triphenylmethan aus um. Eine Vermehrung der Aluminiumchloridmenge verbessert die te nicht, eine Verminderung giebt schlechtere Ausbeuten; das gleiche Fall, wenn das Gemisch länger als eine Stunde im Sieden erhalten weil sich dabei Diphenylenphenylmethan vom Schmelzpunkt 145°,

$>CH.C_6H_5$, bildet, dieses aber vom Triphenylmethan nur durch ein lang- Umkrystallisieren zu trennen ist.

Mit einem ähnlich grofsen Überschufs von Benzol als Verdünnungs- arbeiteten GEIGY und KÖNIGS[1] bei der Darstellung des o-Nitrodiphenyl-. Zu seiner Darstellung löst man nach ihnen 20 g o-Nitrobenzylchlorid 0 g Benzol und trägt unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich 40 g Aluminiumchlorid ein.

$$C_6H_4<^{NO_2}_{CH_2Cl} + C_6H_6 = {}^{H}_{H}>C<^{C_6H_4.NO_2}_{C_6H_5} + HCl.$$

Die Lösung färbt sich tiefbraun und scheidet ein schwarzes Harz ab. schüttelt den ganzen Kolbeninhalt mit Wasser durch, hebt die Benzol- ab und destilliert das Benzol über. Dabei bleibt das o-Nitrodiphenyl- als ein nicht unzersetzt destillierendes, dunkel gefärbtes, schweres Öl . Da dasselbe mit gewöhnlichem Wasserdampf nur sehr langsam über- so wurde es in der Weise gereinigt, dafs man es in einem Kolben im allmählich auf 160—170° erhitzte und gleichzeitig stark überhitzten erdampf durchstreichen liefs. Zuerst geht mit den Wasserdämpfen noch Benzol über, dann folgt sehr bald das o-Nitrodiphenylmethan, welches rer ist als Wasser. Dasselbe wird mit Äther aufgenommen, und die sche Lösung durch Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verjagen des s erhält man ungefähr ebensoviel o-Nitrodiphenylmethan, als man robenzylchlorid angewendet hat.

Wie etwa 12 Jahre später GABRIEL und STELZNER[2] angegeben haben, man die gleiche Ausbeute erreichen, wenn man statt des grofsen Benzol- chusses ein viel kleineres Volumen Schwefelkohlenstoff anwendet. Der vorteil ist aber der, dafs das Produkt zugleich reiner ausfällt, wie wir hren Mitteilungen ersehen.

Sie schütteten in eine Lösung von 20 g o-Nitrobenzylchlorid in 80 ccm nem Benzol und 100 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff, die sich in einem n mit Rückflufskühler befand, zunächst 20 g gepulvertes Chloraluminium niertes käufliches von KAHLBAUM) und fügten, als die Reaktion durch des Erwärmen in Gang gesetzt war und nach $^1/_2$ Stunde nachzulassen n, noch 20 g desselben Aluminiumchlorids hinzu. Als die Entwickelung Chlorwasserstoff wieder nachliefs, wurde der Kolbeninhalt zum Sieden t und die Operation nach zwei Stunden — vom Eintragen der ersten n Chloraluminium an gerechnet — unterbrochen. Der Kolbeninhalt de unter Kühlung mit Leitungswasser ganz allmählich mit Wasser und

[1] *B.* 18. 2402. — [2] *B.* 29. 1303.

Salzsäure versetzt und durchgeschüttelt, bis die zähe, schwarze
vom Boden und von den Wandungen des Kolbens verschwunden
obere (Benzol-) Schicht wurde abgehoben, filtriert, wobei nur
schwarzen Harzes zurückblieben, und eingedampft; es hinterblieb
o-Nitrodiphenylmethan (18—22 g). Dieses Rohprodukt läfst sich,
man es zuvor durch Ablassen mit 160° heifsem Dampf reinigt, mit
säure und Eisessig zu o-Nitrobenzophenon $OC<^{C_6H_4.NO_2}_{C_6H_5}$ (Ausbeute ca.
nach dem Umkrystallisieren ca. 17 g) oxydieren.

Ersatz des Aluminiumchlorids durch metallisches Aluminium Gegenwart von Salzsäure oder Quecksilberchlorid.

Der bereits besprochenen Unzuverlässigkeit des Aluminiumchlorids
man es nicht frisch durch Sublimation bereitet hat, hat RADZIEWANOWSKI
dadurch abzuhelfen gesucht, dafs er an seiner Statt Aluminiumspäne
salzsaures Gas bezw. Quecksilberchlorid angewendet hat. Bei dem
eines grofsen Überschusses eines geeigneten Verdünnungsmittels, als
oft das eine der Ausgangsmaterialien dienen kann, geht die Reaktion
von statten und man erhält mehr oder weniger dieselbe Ausbeute,
unter denselben Umständen gutes Aluminiumchlorid giebt.

Zur Darstellung von Diphenylmethan leitete er in das Gefäfs, in
sich 325 g Benzol und 2 g Aluminiumspäne befanden, 20 Minuten
förmige Salzsäure ein und liefs hierauf einige Stunden in Ruhe. Die
späne blieben anfangs unverändert, erst nach 1—2 Stunden erfolgte
hafte Entwickelung von Wasserstoffblasen, die Aluminiumspäne verloren
Metallglanz, nahmen eine braune Farbe an und das Benzol wurde
Hierauf wurden 50 g Benzylchlorid mittels eines Hahntrichters
zugesetzt, wobei gleichzeitig das Gefäfs mit kaltem Wasser gekühlt
Die Reaktion trat alsbald unter lebhafter Entwickelung von Chlorwasserstoff
ein; die Aluminiumspäne färbten sich allmählich dunkel und
Lösung. Nach Verlauf von 18 Stunden stellte das Reaktionsprodukt
Masse mit zwei scharf abgegrenzten Schichten dar, welche, vermischt,
wieder trennten; die untere war bedeutend dunkler. Das Reaktionsprodukt
wurde alsdann mit Wasser zerlegt, ausgewaschen und über Chlorcalcium
trocknet. Mittels fraktionierter Destillation wurden 42 g an Diphenylmethan,
also 63% der theoretischen Ausbeute, erhalten.

$$C_6H_6 + C_6H_5-CH_2Cl = {}^{C_6H_5}_{C_6H_5}{>}CH_2 + HCl.$$

Zur Darstellung von Äthylbenzol wurden 400 g Benzol nach
von 3 g Aluminiumspänen mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Einige
nachdem die Späne unter dem Einflufs der Salzsäure schon die braune
angenommen hatten, wurden tropfenweise 200 g Äthylbromid zugesetzt;
ist eine lebhafte Entwickelung von Bromwasserstoff eingetreten. Behufs
gröfserung der Ausbeute wurden entsprechend seinen Anschauungen
Seite 590, nachdem die Reaktion sich 48 Stunden in der Kälte

[1] *B.* 28. 1135.

noch weitere 500 g Benzol und 1 g Aluminiumspäne dazu gegeben Gemisch zwei Stunden lang auf dem Wasserbade, anfangs schwach, bis zum Sieden, erhitzt. Ähnlich wie beim Diphenylmethan gingen die Aluminiumspäne in Lösung und das flüssige Reaktionsprodukt aus zwei scharf getrennten Schichten. Untersuchungen einer jeden Schichten zeigten, daſs die untere vorwiegend Kohlenwasserstoffe mehreren Seitenketten, die obere vorwiegend Äthylbenzol mit verhältnis- kleinen Mengen von Di- und Triäthylbenzolen enthielt. Das Reaktions- wurde mit Wasser zerlegt, ausgewaschen und mittels Chlorcalcium net. Durch fraktionierte Destillation wurden daraus 136 g Äthyl- also 70 % Ausbeute erhalten, nebst einer kleinen Menge höher der Produkte.

Bei der Darstellung von Isopropylbenzol aus Benzol und Isopropylbromid 66 % Ausbeute erzielt. Die Methode eignet sich aber nicht zur Dar- von Triphenylmethan aus Chloroform und Benzol, weil wahrscheinlich das Aluminium reduzierend auf das Chloroform wirkt, denn man er- sehr reichlich Diphenylmethan.

Quecksilberchlorid und Aluminium wirken unter Feuererscheinung auf- ein. Man erhält Quecksilber und Aluminiumchlorid. Zur Darstellung Äthylbenzol unter Benutzung dieser Reaktion verfuhr er so, daſs er zu Gemisch von 410 g Benzol, 6 g Aluminiumspänen und 90 g Queck- chlorid, welches mit Eis gekühlt wurde, allmählich 205 g Äthylbromid eines Hahntrichters tropfenweise hinzufügte. Während der Reaktion, sogleich nach dem Zusatz der ersten paar Tropfen Äthylbromid ein- war, entwickelte sich lebhaft Halogenwasserstoff. Nach beendeter twickelung wurde das Reaktionsprodukt noch einige Tage bei gewöhn- Zimmertemperatur stehen gelassen und hierauf der Inhalt mit kaltem zersetzt, ausgewaschen und mittels Calciumchlorid getrocknet. Bei aktionierten Destillation des Produktes wurde erhalten:

106 g Äthylbenzol, entsprechend 53 % Ausbeute;
14 g Kohlenwasserstoffe, welche von 170—200° siedeten und
20 g über 200° siedende Kohlenwasserstoffe.

Das Quecksilberchlorid unterlag während der Reaktion nur teilweise der aktion zu Quecksilberchlorür und Quecksilber, ein Teil blieb unangegriffen.

Ameisensäure.

Die Ameisensäure mag zu inneren Kondensationen verwertbar sein. So BERTRAM und WAHLBAUM[1] mit, daſs die Überführung des Lavendel- ols $C_{10}H_{18}O$ zum Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ am besten durch Erwärmen Gemisches gleicher Teile Lavendelalkohol und Ameisensäure vom spez. icht 1,22 auf 30° bewirkt wird. Die eintretende Reaktion bringt die peratur auf 60° und die Flüssigkeit teilt sich bald in zwei Schichten, obere aus Kohlenwasserstoffen besteht. Die Destillation derselben im

[1] *J. pr. Ch.* 2. 45. 601.

so viel Schwefelsäure, dafs sie stark sauer reagiert, verjagt die unve Blausäure durch weiteres Kochen, fällt den Baryt quantitativ mit S säure und verdampft das Filtrat in einer flachen Schale mit sch spanntem Wasserdampf bis zum dicken Sirup. Der letztere beginnt Kälte nach mehreren Tagen zu krystallisieren und scheidet in einigen den gröfsten Teil des α-Heptonsäurelactons ab. Um die Krystalle dicken dunkelen Mutterlauge zu trennen, wird die Masse mit 80 pro Alkohol angerieben und an der Saugpumpe abfiltriert oder besser a Centrifuge abgeschleudert. 18,5 kg Traubenzucker lieferten von Produkt 6,5 kg. Aus der Mutterlauge wurde durch Abdampfen und Stehenlassen noch 850 g desselben Materials erhalten. In den letzten laugen ist dann noch die β-Heptonsäure enthalten. Durch Lösen in Wasser und Zugabe von Alkohol wurde das α-Lakton rein erhalten.

Auch die von MAQUENNE und KILIANI gegebene Vorschrift reitung der α-Galaheptonsäure liefert ein ziemlich unreines Produk wurde deshalb von E. FISCHER[1] folgender Art abgeändert. 100 g Galaktose werden in 150 g Wasser warm gelöst, in einer Flasche mi stopfen auf 0° abgekühlt und mit 28 ccm wasserfreier Blausäure Man fügt der Mischung noch 2—3 Tropfen Ammoniak zu und läfst Eiswasser stehen. Im Laufe von 24 Stunden scheidet sich dann se reichlicher Niederschlag von α-Galaheptonsäureamid krystallinisch ab. selbe ist rein weifs, und wird abfiltriert. Ausbeute ungefähr 25 % gewandten Galaktose. Läfst man 3 Tage im Eiswasser stehen, so die Ausbeute 50 %, aber das Produkt ist gelbgrau und die Mutterlau braun gefärbt. Die letztere dient zur Bereitung der β-Galaheptonsäu

Bei der Anlagerung von Blausäure an α-Galaheptose entsteht Kälte das Cyanhydrin, welches aber schon bei Zimmertemperatur teil das Amid übergeht. Wegen der besseren Ausbeute und gröfseren der Produkte empfiehlt es sich, die beiden Reaktionen in getrennten tionen auszuführen. Zur Bereitung des ersteren löst FISCHER[2] deshal reine Galaheptose in 10 ccm Wasser, kühlt auf 0° ab, fügt 2 ccm freie Blausäure und einen Tropfen Ammoniak hinzu. Läfst ma Mischung bei 0° stehen, so beginnt schon nach einer halben Stunde d scheidung des Cyanhydrins, und nach mehreren Stunden ist die Flü in einen dicken krystallinischen Brei verwandelt. Nach 24 Stunden farblose Masse mit wenig eiskaltem Wasser verrührt und abgesogen. erhält davon ungefähr die dem angewandten Zucker gleiche Menge. E man 10 g dieses Cyanhydrins in fein gepulvertem Zustande mit de fachen Menge Wasser 12 Stunden auf 50—60°, so ist der Überga Amid vollendet.

Ammoniumvanadinat.

Die Kondensation zwischen 130 kg Anilinchlorhydrat, 77 kg T phenol und 200 kg Anilinöl, die bei 120° ausgeführt wird, soll du gabe von 0,5 kg vanadinsaurem Ammonium[1] wesentlich erleichtert

[1] *Ann.* 288. 141. — [2] *Ann.* 288. 148. — [3] *D.R.-P.* 84293.

Antimontrichlorid.

Antimontrichlorid hat SMITH[1] ein Mittel zur Verbesserung der Aus-
n zu kondensierenden Kohlenwasserstoffen gefunden. Leitet man
in durch eine glühende Röhre, so erhält man Isodinaphtyl $C_{10}H_7—C_{10}H_7$
geringer Menge; leitet man aber Antimonchlorid zugleich mit durch,
t dieses in den Kondensationsprozeſs ein, und auſser Salzsäure bilden
nmehr reichliche Mengen des gesuchten Körpers.

$$6C_{10}H_8 + 3SbCl_3 = Sb_2 + 6HCl + 3(C_{10}H_7.C_{10}H_7).$$

Zinntetrachlorid leistet bei dieser Reaktion noch bessere Dienste, indem
Dichlorid übergeht, doch scheinen sich in seiner Gegenwart immer zu-
gechlorte Produkte zu bilden. Benzol lieferte mit ihm in kurzer Zeit
sächlich Diphenyl.)

Bariumhydroxyd.

Das Barythydrat hat durch TIEMANN und KRÜGER[2] seine technisch so
g gewordene Anwendung zur Kondensation von Citral mit Aceton zum
lichen Veilchenöl, zum Pseudojonon, gefunden.

Da Citral ein Aldehyd ist, sollte es sich, wie die meisten dieser, mit
n kondensieren lassen. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung.

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{CH}—CH_2—CH{=}CH—\underset{\displaystyle CH_3}{C}{=}CH—CHO + CH_3—CO—CH_3$$

$$= CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{CH}—CH_2—CH{=}CH—\underset{\displaystyle CH_3}{C}{=}CH—CH{=}CH—CO—CH_3 + H_2O.$$

Kondensation erfolgt, wenn man gleiche Gewichtsteile von Citral und
n mehrere Tage mit einer alkalischen Flüssigkeit, zweckmäſsig mit einer
igten Lösung von Bariumhydrat, schüttelt. Man nimmt die Reaktions-
kte in Äther auf und unterwirft den beim Abdampfen des Äthers
nden Rückstand unter vermindertem Druck der fraktionierten Destillation,
i man die unter 12 mm Druck bei 138—155° übergehende Fraktion
dert auffängt. Man vertreibt daraus unangegriffenes Citral, unverändert
ebenes Aceton und flüchtige Kondensationsprodukte des letzteren im
gen Dampfstrome und fraktioniert das zurückbleibende Öl nochmals im
um. Die unter 12 mm Druck bei 143—145° siedende Fraktion be-
aus dem gesuchten ungesättigten Keton, welchem sie den Namen Pseudo-
gaben.

BÖTTINGER[3] hat die Brenztraubensäure $CH_3—CO—COOH$ mit Baryt-
t kondensiert. Er versetzte zu dem Zwecke 5 Teile Brenztraubensäure
Teilen krystallisiertem Hydrat nebst so viel Wasser, daſs das Gemisch

---

[1] B. 9. 467. — [2] B. 26. 2692. — [3] Ann. 172. 241.

bei 140° siedete,[1] und erhielt als Kondensationsprodukte Brenzweinsäure Uvinsäure (s-Methylisophtalsäure). Wir sehen, es handelt sich bei Ketonsäure um innere Kondensationen, die an die des Acetons zu Mes erinnern.

Benzotrichlorid.

Benzotrichlorid kann nach Wittenberg[2] zur Gewinnung von cyanin, $C_{21}H_{18}O_6$, durch Kondensation von Acetessigester und Resorcin d doch liefert konzentrierte Schwefelsäure weit bessere Ausbeuten.

Blausäure.

Lorenz[3] giebt an, dafs sich Piperonal und alkoholisches Ammoni Gegenwart von etwas Blausäure in anderer Weise kondensieren, als dieselbe. Mit Blausäure verläuft die Reaktion nach der Gleichung

$$3(C_8H_6O_3) + 2NH_3 = 3H_2O + C_{24}H_{18}N_2O_6,$$

und der entstandene Körper schmilzt bei 213°. Ohne diese entste Körper von derselben Summenformel, der aber bereits bei 172° schmil sich auch sonst abweichend verhält (vielleicht stereochemische Verschieden Ob Blausäure auch in sonstigen Fällen in besonderer Weise konden zu wirken vermag, ist nicht bekannt.

Borsäure.

Während gewisse Oxyanthrachinone, wie z. B. Purpurin, Tetraoxyan chinon u. s. w. äufserst leicht mit Ammoniak unter Bildung stickstoffha Farbstoffe reagieren, reagieren Anilin, seine Homologen und Analogen in Gegenwart von Kondensationsmitteln, von denen Borsäure[4] das geeig zu sein scheint. Die Reaktion ist aber auch in Gegenwart von Sal und ähnlichen Mitteln durchführbar. Doch sei bemerkt, dafs nitrierte anthrachinone[5] hinwiederum sich ohne Anwendung von Kondensationsm nicht nur mit Ammoniak, sondern auch mit primären Aminen konden Meist geht die Reaktion aber mit Borsäure überraschend glatt von st und tritt bei einzelnen Kombinationen schon bei Wasserbadtemperatu während man bei anderen etwas höher, auf 130—200°, erhitzen mufs allgemeinen entsteht kein einheitliches Reaktionsprodukt. Aus dem produkt können aber durch fraktionierte Krystallisation oder in ein Fällen durch Behandeln mit alkalischen Lösungsmitteln wie Ätznatron kohlensaurem Natrium verschiedene Körper isoliert werden, welche i schiedenen Graden substituierte Derivate des betreffenden Oxyanthrac darstellen.

---

[1] *Ann.* 208. 126. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 26. 67.
[3] *J. pr. Ch.* 2. 24. 126. — [4] *D. R.-P.* 86150.
[5] *D. R.-P.* 89090.

Man erhitzt z. B. 10 kg Purpurin

O OH
OH
O OH ,

krystallisierte und bei 100° getrocknete Borsäure und 100 kg Anilin **30°**, bis die Schmelze eine blauviolette Farbe angenommen hat, welche **bei** längerem Erhitzen nicht weiter ändert. Ein großer Teil des Re- **produktes** scheidet sich schon während der Operation in Krystallen Durch Umkrystallisieren aus Anilin erhält man es rein. Die Zu- **ensetzung** des Körpers entspricht der Formel $C_{14}H_5O_2(OH)(NHC_6H_5)_2$, es **also** hier zwei Hydroxyle des Purpurins durch den Aminrest ersetzt worden. **Ferner**[1] wurde dann gefunden, daſs die Kondensation von Di-, Tri- und **oxyanthrachinonen** mit primären Aminen derart verläuft, daſs zuerst nur **Hydroxylgruppe** des Oxyanthrachinons durch den Rest des betreffenden **s substituiert** wird, und erst im weiteren Verlauf der Reaktion oder bei **ärkten** Reaktionsbedingungen eine zweite Hydroxylgruppe in gleicher **e ersetzt wird.** Man kann daher Monosubstitutionsprodukte statt mit **gleichen** Amin auch mit beliebigen anderen Aminen kondensieren, und **substitutionsprodukte** herstellen, welche die Reste von verschiedenen **en enthalten.**

Man erhitzt z. B. 10 kg anilinmonosubstituiertes Purpurin $C_{10}H_7O_4(NHC_6H_5)$, **zuverlässige** Darstellung wir bei den Salzsäurekondensationen finden, 100 kg β-Naphtylamin und 10 kg krystallisierter Borsäure so lange auf **°, bis** die Farbe der Schmelze sich nicht mehr ändert. Die erkaltete **melze** wird gepulvert und zur Entfernung des überschüssigen β-Naphtyl- **s sowie** der Borsäure mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Durch Um- **llisieren** des Rohproduktes aus Pyridin erhält man das anilinnaphtylamin- **stituierte** Purpurin $C_{10}H_6O_3(NHC_6H_5)(NHC_{10}H_7)$ in braunen Krystallen. **Auch** Oxyanthrachinolinchinone, sowie Sulfosäuren dieser und der Oxy- **achinone** sind auf diesem Wege mit primären aromatischen Aminen **ensiert** worden.

10 kg Chinizarinhydrür, dessen Darstellung wir bei den Zinkstaub- **tionen** finden, 100 kg p-Toluidin[2] und 5—10 kg Borsäure werden im **ensäure-** oder Wasserstoffstrom während einiger Stunden auf 90—100° **t. Die** den Borsäureester (siehe bei der Hydroxylierung von Anthra- **nderivaten** mit rauchender Schwefelsäure im Kapitel „Oxydation") des **ochinizaringrüns** enthaltende gelbgrün gefärbte Schmelze wird hierauf in **nnte** Salzsäure gegossen, wobei der Borsäureester rasch zerfällt. Das **schiedene** Leukochinizaringrün

OH OH (Strukturformel) OH OH $+ 2NH_2C_7H_7 =$ OH NHC_7H_7 (Strukturformel) OH NHC_7H_7 $+ 2H_2O$

[1] *D. R.-P.* 86539. — [2] *D. R.-P.* 91152.

wird dann abfiltriert, gewaschen und ohne vorherige Trocknung aus umkrystallisiert. In reinem Zustande ist es durch grofse Krystall-fähigkeit ausgezeichnet.

Zwar reagiert Chinizarinhydrür auch mit p-Toluidin sowie Aminen[1] direkt, aber es bilden sich viele Nebenprodukte, während die wesenheit der Borsäure den Prozefs zu einem in ganz glatter Weise den macht, indem sie die Hydroxylgruppen verestert, und so ihre keit aufhebt, wie wir im Kapitel „Estergewinnung" schon erwähnten (siehe

Naphtazarin

O OH
OH
O

läfst sich in wässeriger Suspension (Teigform, was gewifs eine selten scheinung ist) mit aromatischen Aminen äufserst leicht kondensieren. auch ein Kondensationsmittel nicht absolut nötig ist, ist es doch hier gut, Borsäure anzuwenden. Dabei verfährt man so: 1000 kg Na zarin[2] in Teigform von 20 % Trockengehalt werden unter Umrühren einer Lösung von 200 kg Anilin in 600 kg Essigsäure von 30 % Nun werden der Reaktionsmasse 200 kg Borsäure zugefügt, und Temperatur 12 Stunden auf 40° gehalten. Die Reaktion ist beendet, man in einer Probe kein Naphtazarin mehr nachweisen kann, was man erkennt, dafs sich die Probe in Natronlauge mit rotvioletter statt mit der Naphtazarin charakteristischen kornblumenblauen Farbe auflöst.

Man giefst in Wasser, filtriert und wäscht neutral, worauf der Farbstoff in Teigform Verwendung finden soll, oder durch fünfstündiges hitzen mit konzentrierter Schwefelsäure dazu vorher in eine Sulfosäure geführt wird.

Calciumchlorid.

Friedländer[3] fand, dafs unter den von ihm festgestellten Beding Calciumchlorid für manche Kondensationen wohl in Betracht kommt.

Er konstatierte, dafs wenn man im Einschlufsrohr 1 Mol. Naphtol 2 Mol. trockenes Anilin in theoretischen Mengen mit gepulvertem geschm gewesenem Chlorcalcium 9 Stunden auf 180° erhitzt, die Ausbeute 9 der Theorie erreicht, und dafs β-Naphtol in gleicher Weise mit 2 Mol. To und 1 Mol. Chlorcalcium behandelt 97,7 % der Theorie an p-Tolyl-β-Na amin liefert

$$C_{10}H_7OH + C_6H_4<^{NH_2}_{CH_3} = C_{10}H_7-HN-C_6H_4-CH_3 + H_2O$$

[1] *D. R.-P.* 91149. — [2] *D. R.-P.* 101525.
[3] *B.* 16. 2079.

und BUCH[1] erhitzten eine Mischung von 1 Teil Orcin, 2 Teilen
l 1 Teil wasserfreiem Chlorcalcium

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\OH\end{cases} + C_6H_5.NH_2 = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\HN.C_6H_5\end{cases} + H_2O$$

ufsrohr 8 Stunden auf 260—270°. Der Inhalt des Rohres war
ähflüssiges Öl, das über dem Chlorcalcium stand. Was bei der
en Destillation zwischen 330 und 370° überging, wurde seinerseits
tztem Wasserdampf nochmals übergetrieben. Aus dem Destillat
jetzt das Phenyl-m-oxytolylamin in Krystallen ab.
t man nach DENINGER[2] 50 g Anilin und 59 g Brenzkatechin

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + NH_2.C_6H_5 = C_6H_4<\begin{matrix}OH\\HN.C_6H_5\end{matrix} + H_2O$$

hlorcalcium und wenig fester Kohlensäure — zum Zweck eines hohen
ei verhältnismäfsig niedriger Temperatur — im Autoklaven 24 Stun-
80°, so erhält man o-Oxydiphenylamin in guter Ausbeute. Der
Autoklaven ist eine teerige Masse, die man mit heifsem Wasser
erausbringt und mit Salzsäure digeriert, solange sich noch etwas
Lösungen werden mit Tierkohle behandelt und kochend filtriert,
s ihnen namentlich nach Zusatz von etwas Zinnchlorür das salz-
xydiphenylamin farblos erhalten wird.

Chlorkohlenoxyd.

Chlorkohlenoxyd[3] scheint technisch als Kondensationsmittel An-
zu finden.

Diäthylamin

(Piperidin, Anilin, Äthylamin u. s. w.).

EVENAGEL[4] fand im schon erwähnten Diäthylamin ein erstaunlich
res Kondensationsmittel für Körper vom Typus des Acetessigesters
hyden, woran sich die weitere Beobachtung schlofs, dafs eine ganze
n primären und sekundären Aminen als Kondensationsmittel für
all ebenso brauchbar sind. Wir sehen hier somit Abkömmlinge des
iks dem Ammoniak selbst als Kondensationsmittel bei weitem über-
Also wie so oft (siehe Seite 250) ist das Anfangsglied der Reihe
nicht das für eine bestimmte Art von Reaktionen brauchbarste.
d im Ammoniak ein oder zwei Wasserstoffatome durch Alkylreste
beweglich gemacht. Damit ist also weiter die Möglichkeit gegeben,
ahl der Alkyle an sich und durch ihre Anzahl den Einflufs des
ationsmittels in Bezug auf das zu kondensierende Material abzutönen.
grofsen Anzahl von Arbeiten[5] hat er dann näheres hierüber mit-

pr. Ch. 2. 38. 539. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 50. 89. — [3] *D. R.-P.* 62539.
n. 281. 25. — [5] *B.* 27. 2345. *B.* 29. 172 und *B.* 31. 2773 u. s. w.

hyden mittels primärer Amine scheint es nach KNOEVENAGEL[1] im [illegible]
meinen gleichgültig zu sein, in welcher Reihenfolge man die drei Reag[illegible]
Aldehyd, Amin und Malonsäure aufeinander einwirken läfst. Die Rea[illegible]
scheint stets so zu verlaufen, dafs der Aldehyd zunächst auf das A[illegible]
unter Bildung einer Alkylidenaminbase einwirkt, welche ihrerseits dann [illegible]
Alkylidenrest auf die Malonsäure unter Rückbildung des Amins über[illegible]
Die entstehenden ungesättigten Derivate der Malonsäurereihe verlieren [illegible]
den betreffenden Reaktionsbedingungen zugleich ein Molekül Kohlensäure [illegible]
liefern so aromatische Säuren der Akrylsäurereihe. Nur wenn den bet[illegible]
den ungesättigten Malonsäurederivaten Gelegenheit zu intramolekularer Wa[illegible]
abspaltung gegeben ist, bleibt die Kohlensäureentwickelung aus, und en[illegible]
stehen die Anhydride dieser Alkylidenmalonsäuren so z. B. aus Malo[illegible]
und Salicylaldehyd die Cumarincarbonsäure.

Wir lassen nun Angaben folgen, wie sie KNOEVENAGEL in we[illegible]
Patenten niedergelegt hat, welche uns die praktische Ausführung der Rea[illegible]
an einer Reihe von Aldehyden und Estern zeigen.

Die Darstellung des Methylendiacetessigesters (Diacetylglutarsäure[illegible]
aus 1 Mol. Formaldehyd (in ca. 40prozentiger wässeriger Lösung) und 2 [illegible]
Acetessigester erfolgt so:

Man bringt 3 kg Acetessigester[2] mit 1 kg wässerigem Formald[illegible]
zusammen, kühlt die Mischung auf ca. 5° ab, giebt 10 g Diäthylamin h[illegible]
und sorgt dafür, dafs die Temperatur nicht über 15° steigt.

$$H{-}CHO + 2\,CH_2\!\left\langle\begin{matrix}CO{-}CH_3\\ COO.C_2H_5\end{matrix}\right. = \begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\!\!>\!C\!\left\langle\begin{matrix}CH\!<\!\begin{matrix}COO.C_2H_5\\ CO{-}CH_3\end{matrix}\\ CH\!<\!\begin{matrix}CO{-}CH_3\\ COO.C_2H_5\end{matrix}\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Bei dieser Temperatur läfst man 3 Tage lang stehen, destilliert ab[illegible]
mit Wasserdampf das Diäthylamin und den überschüssigen Acetessigester [illegible]
und erhält so ein dickflüssiges Öl, welches aus nahezu reinem Methylendia[illegible]
essigester besteht, der selbst im Vakuum nicht unzersetzt siedet, in de[illegible]
bei 20 mm Druck zwischen 190 und 205° übergeht.

Behandelt man 3 kg reinen Acetessigester mit 110 g reinem Acetald[illegible]
und 30 g Diäthylamin unter den gleichen Bedingungen, so erstarrt [illegible]
Reaktionsgemisch zu Krystallen von Äthylidendiacetessigester, der bei [illegible]
schmilzt.

„Läfst man bei dieser Art Kondensation die Temperatur höher steig[illegible]
oder wendet man wesentlich mehr Diäthylamin an, so entstehen andere [illegible]
Produkte, aus denen sich kein fester Äthylidenacetessigester isolieren läß[illegible]

Die Verwendung des Äthylamins zeigen auch folgende Beispiele:

Man[3] mengt 1600 g Malonsäureester mit 1520 g Citral und konden[illegible]
mit 30—50 g Äthylamin. Das Kondensationsprodukt wird nach Entfern[illegible]
des Äthylamins durch Waschen mit verdünnter Säure und Wasser im Vaku[illegible]
destilliert.

Versetzt man 1300 g Acetessigester mit 1220 g Salicylaldehyd u[illegible]
mit 30—50 g Äthylamin, so erhält man an Stelle des zuerst entsteh[illegible]

[1] *D. R.-P.* 97735. — [2] *D. R.-P.* 74885.
[3] *D. R.-P.* 94132.

…alicylidenacetessigesters unter gleichzeitiger Alkoholabspaltung Acet-…

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix} + CH_2<\begin{matrix}CO-CH_3\\COO.C_2H_5\end{matrix} = H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH=CH<\begin{matrix}CO-CH_3\\COO.C_2H_5\end{matrix}\end{matrix}$$

$$C_6H_4\begin{matrix}/OH\\ \backslash CH=CH<\begin{matrix}CO-CH_3\\COO.C_2H_5\end{matrix}\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}/O—CO\\ \backslash CH=C<\begin{matrix}H\\CO-CH_3\end{matrix}\end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

…ine weitere Piperidinverwendung zeigt folgende Synthese.

…an mengt 1300 g Acetessigester mit 440 g Acetaldehyd und giebt …g Piperidin unter starker Kühlung hinzu. Nach beendigter Konden… wird das Piperidin durch Waschen mit saurem Wasser entfernt, und …Öl im Vakuum destilliert, wodurch man zum Äthylidenacetessigester … Oder 1170 g Benzylcyanid und 1060 g Benzaldehyd werden mit …0 g Piperidin in der Kälte kondensiert. Es entsteht Benzylidenbenzyl… (α-Phenylzimtsäurenitril).

…Dafs auch Anilin für diese Art von Synthesen geeignet ist, zeigt folgende …be von KNOEVENAGEL,[1] der zufolge er 1920 g Benzoylessigester mit …g Salicylaldehyd mengt und durch Zusatz von ca. 100 g Anilin konden… Dem entstehenden in Wasser unlöslichen Krystallbrei wird das Anilin … Auswaschen mit salzsaurem Wasser entzogen, worauf er umkrystallisiert …, er ist Benzoylcumarin

$$C_6H_4\begin{matrix}/O—CO\\ \backslash CH=C<\begin{matrix}H\\CO-C_6H_5\end{matrix}\end{matrix},$$

…es aus dem primär gebildeten Salycilidenbenzoylessigester durch sofortige …holabspaltung entstanden ist. Auch soll man 1060 g Benzaldehyd nach …mit 930 g Anilin zusammenbringen und 1040 g Malonsäure in Alkohol … hinzugeben. Man erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade bis zur …digung der Kohlensäureentwickelung und fällt die gebildete Zimtsäure

$$C_6H_5-CHO + CH_2<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} = C_6H_5-CH=CH-COOH + CO_2 + H_2O$$

…h Mineralsäuren aus.

Eisen.

Die aufserordentliche Brauchbarkeit des Eisens für manche Kondensations…ke ersehen wir aus folgendem.

Digeriert man ein Gemisch von Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff … Gegenwart von Eisenpulver, so erhält man Tetrachlorkohlenstoff nach der …ichung

$$CS_2 + 2S_2Cl_2 = CCl_4 + 6S.$$

Das Verfahren erinnert ein wenig an die berühmte Synthese BERTHELOTS … Gewinnung von Methan aus anorganischen Substanzen, jenen berühmten

[1] *D. R.-P.* 94132.

Übergang vom anorganischen zum organischen, bei der Kupfer wendung kommt.

$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S.$$

Zur Herstellung des Tetrachlorkohlenstoffs erwärmt man nach Mü DUBOIS[1] 76 kg Schwefelkohlenstoff, 405 kg Chlorschwefel und e Eisenpulver in einem verbleiten eisernen, mit seitlichem Mannloch, I kühler und Dampfschlange versehenen Kessel auf ca. 60°. Die beginnt von selbst. Zum Schlufs erhitzt man noch kurze Zeit zum Der Schwefelkohlenstoff ist dann gänzlich in Tetrachlorkohlenstoff umg Beim Erkalten krystallisiert der Schwefel fast vollständig aus. Schwefel abgelassene Flüssigkeit wird behufs Trennung des Tetrachl stoffs vom überschüssigen Chlorschwefel der fraktionierten Destillati worfen. Um den rohen Tetrachlorkohlenstoff von den letzten Reste schwefel zu befreien, wird es nochmals unter Zugabe von Wasser dünnter Kalkmilch destilliert, getrocknet und rektifiziert. Damit ist Tetrachlorkohlenstoff jenes leicht zugängliche Lösungsmittel geworden, bereits so vielfache industrielle Verwendung findet. Aus der geringe von zugesetztem Eisen ersieht man, dafs es hier nur den Eintritt der unterstützt, die hernach von selbst weitergeht.

Zur Gewinnung des Diamidotriphenylkarbinols aus Benzotrichl Anilin unter gleichzeitig herlaufender Oxydation

$$HO-C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \end{cases}$$

verfährt man nach DÖBNER[2], da es sich um eine Vereinigung de trichlorids mit der Phenylgruppe des Anilins (nicht dessen Ami handelt, am besten folgender Art. Man erhitzt Anilinchlorhydrat, Nit Benzotrichlorid und Eisenfeile, verfährt also ähnlich, wie bei dem Coup Fuchsinprozefs. Dabei hat sich als bemerkenswerte Thatsache heraus dafs weder Zinkstaub noch Chlorzink sich zur Einleitung dieser I eignen, dafs vielmehr dem Eisen, welches als Eisenchlorür bezw. Eise zur Wirkung kommt, diese Funktion eigentümlich ist.

Folgendes sind nach ihm die geeignetsten Verhältnisse. 40 Teile chlorhydrat, 45 Teile Nitrobenzol, 40 Teile Benzotrichlorid und Eisenfeile werden in einem Kolben am aufsteigenden Kühler 3—4 auf 180° erhitzt. Unter kontinuierlicher Entwickelung von Chlorwa bildet sich ein blauvioletter Farbstoff. Die tiefgefärbte Masse wird i Wasser gegossen, und mit Wasserdampf das Nitrobenzol abgeblasen. wird mit Salzsäure angesäuert, und der Rückstand so lange mit ange Wasser ausgekocht, als dieses noch etwas löst. Der wässerige Aus hält das Chlorhydrat des Diamidotriphenylkarbinols nebst überscl Anilinchlorhydrat. Nach dem Konzentrieren der Lösung durch Ein scheidet sich auf Kochsalzzusatz das Chlorhydrat des Karbinols ab, das des Anilins in Lösung bleibt. Auch hier unterstützt also nur d den Eintritt der Reaktion, indem es die oxydierende Wirkung de gruppe zur Geltung zu bringen hilft.

[1] *D. R.-P.* 72999. — [2] *Ann.* 217. 243.

Eisenchlorid.

Da das Äthylbutylbenzol zu den Ausgangsmaterialien gehört, welche Nitrieren den künstlichen Moschus liefern, so ist seine Herstellung sehr untersucht.

Bei Gelegenheit der Herstellung dieses Kohlenwasserstoffs nach der -CRAFTSschen Reaktion aus Äthylbenzol, Isobutylchlorid oder Pseudolorid und Aluminiumchlorid beobachtete BAUR,[1] daſs letzteres, wenn ktion durch Zuführung von Wärme unterstützt wird, bei weitem mehr ernd und abspaltend als aufbauend wirkt (siehe auch Seite 590). Bei Synthese ist es sehr wesentlich, um eine gute Ausbeute an dem geten Kohlenwasserstoff zu erhalten, eine möglichst niedrige Temperatur lten. Als er Äthylbenzol, welches mit Schwefelkohlenstoff verdünnt it Isobutylchlorid und Aluminiumchlorid, wie es von der Herstellung tyltoluols her gebräuchlich war, erwärmte, trat zwar eine heftige Salzntwickelung ein, aber bei der näheren Untersuchung des mit Wasser- gereinigten Reaktionsproduktes ergab sich, daſs sich nur sehr wenig utylbenzol gebildet hatte. Er erhielt bei der fraktionierten Destillation dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs Destillate, welche zwischen nd 250° übergingen. Unverändertes Äthylbenzol war wenig mehr vor-, dagegen erhielt er eine ziemliche Menge einer gegen 155—160° den Flüssigkeit, dann folgte eine gröſsere Menge einer bei 167—170° den Fraktion. Hierauf ging ein Destillat über, welches eine beträcht- Menge des bei 185° siedenden Butyltoluols enthielt. Von der gegen übergehenden Fraktion, in welcher sich wahrscheinlich neben etwa entnem Butylxylol das Äthylbutylbenzol finden muſste, wurde nur eine e Menge erhalten. Dieselbe zeigte aber beim nochmaligen fraktionierten ieren keinen konstanten Siedepunkt, so daſs anzunehmen war, daſs sie nem Gemisch von Kohlenwasserstoffen bestand. Von den höher siedenraktionen ging wieder eine gröſsere Menge über. Da die Synthese Kohlenwasserstoffs in der Wärme eine so schlechte Ausbeute gab, so vere nun BAUR, ob diese beim Arbeiten bei niedriger Temperatur eine bessere Zu dem Zwecke wurden 100 g Äthylbenzol mit 20 g Pseudobutyld und ca. 2—3 g Aluminiumchlorid in einem Kolben unter Abkühlen Wasser von + 8—10° stehen gelassen. Sofort trat heftige Salzsäurekelung ein, welche nach längerer Zeit aufhörte. Auf erneuten Zusatz Aluminiumchlorid erfolgte keine Salzsäureentwickelung mehr. Als er Reaktionsprodukt weiter verarbeitete, zeigte es sich, daſs zwar etwas mehr butylbenzol entstanden war, als nach der obigen Methode, daſs aber enge anderer Kohlenwasserstoffe die bei weitem überwiegende war. Es e deshalb noch ein dritter Versuch angestellt. Hierbei wurde an Stelle Aluminiumchlorids das gelinder wirkende sublimierte Eisenchlorid vert. In einem trockenen Kolben wurden 200 g Äthylbenzol mit 40 g obutylchlorid gemischt und dieser Mischung 5 g sublimiertes Eisenid zugesetzt. Der Kolben wurde in eine Kältemischung von —10° ge-t, es trat sofort eine heftige Salzsäureentwickelung ein, die nach ungefähr

[1] *B.* 27. 1611.

2 Tagen aufhörte. Ein weiterer Zusatz von Eisenchlorid veranlaßte
Auftreten von Salzsäuredämpfen mehr. Das Reaktionsgemisch wu
Wasser gewaschen und mit Wasserdampf destilliert. Das überge
Öl wurde getrocknet und fraktioniert. Er erhielt hierbei nur w
Kohlenwasserstoffen, die unter 200° übergingen. Die gröfste Menge d
zwischen 200—215° über. Diese Fraktion gab beim nochmaligen De
ein Destillat, welches den genauen Siedepunkt von 205—206° hatte.
diesem reinen Kohlenwasserstoff wurden von BAUR 73 g erhalten, wa
viel erscheint, da nach NENCKI (siehe Seite 621) die Ausbeute fast qu
werden soll.

Die Einführung des Eisenchlorids als Kondensationsmittel rührt
nicht von BAUR sondern von HAMONET[1] her, der es zur Darstellung
Ketonsäureestern und Ketonen aus Fettsäurechloriden benutzt hat. Das
fahren ist recht kompliziert und hat bisher keinen grofsen Anklang ge
zumal die Ausbeuten sehr zu wünschen übrig lassen, doch ist es
HAMONET einer weitgehenden Anwendung fähig.

Wenn man 2 Mol. eines Säurechlorids, also z. B. Propionyl
CH_3-CH_2-COCl mit 1 Mol. sublimiertem Eisenchlorid in Berührung
tritt lebhafte Reaktion ein. Man mäfsigt dieselbe zuerst durch Abkü
später unterstützt man sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf u
50°. Sobald man etwa 1 Mol. Chlorwasserstoff aus 2 Mol. des Säurech

$$2CH_3-CH_2-COCl = CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_2-COCl + HCl$$

aufgefangen hat und eine reichliche Entbindung von Kohlensäure be
wird der Kolben in kaltes Wasser gesetzt. Die schwarze, zähe Flüs
giefst man dann vorsichtig in abgekühlten, absoluten Alkohol. Sie
darin unter und wirkt nur allmählich auf den Alkohol ein. Es tritt
weitere Entwickelung von Kohlensäure ein, auch die Entbindung von Sal
wird bei vorsichtiger Operation nur schwach sein. Man bewegt den K
gelinde von Zeit zu Zeit, wobei man denselben in kaltes Wasser ta
nach einer oder zwei Stunden, wenn eine gleichförmige Mischung herg
ist, fügt man Wasser hinzu und schüttelt heftig. Es wird eine Steig
der Temperatur eintreten und die Flüssigkeit eine tief dunkelbraune
annehmen. Jetzt lassen sich zwei Schichten erkennen. Man giefst die
ab, wäscht sie ein zweites und drittes Mal und trocknet sie über Chlorcal
Darauf destilliert man die Flüssigkeit im Vakuum — wenigstens gegen End
und bricht die Destillation ab, sobald die schwarze Masse, welche als R
stand bleibt, sich aufzublähen und reichliche Dämpfe zu entwickeln beg
Das Destillat wird mit Kaliumkarbonat gewaschen, getrocknet und wied
fraktioniert destilliert. Man erhält zuerst den Ester, der durch Einwi
des Alkohols auf unverändertes Säurechlorid entstanden ist, dann etwas A
welches von der Zersetzung der organometallischen schwarzen Verbin
herrührt. Der zweite Anteil, welcher 60—80° höher siedet als der
enthält hauptsächlich den Ketonsäureester. Die Ausbeute beträgt gewöh
also z. B. an Propionylpropionsäureester $CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_2-C$
C_2H_5, 15—20% der theoretischen.

[1] *B.* 22. *R.* 766.

ENCKI[1], der sehr ausführliche Untersuchungen über die Brauchbarkeit
enchlorids für Synthesen angestellt hat, folgert aus ihnen, daſs sich
logensubstituierte Verbindungen hierfür eignen. Aus Säurehydraten
enolen vermag man so nicht Oxyketone darzustellen, wie dies z. B. aus
und Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol u. s. w. bei Anwendung von
nk gelingt. Für die meisten Synthesen ist auf ein Äquivalent des
ls oder des Kohlenwasserstoffs 1 Äquivalent des Eisenchlorids nötig,
das letztere allmählich und in kleinen Portionen eingetragen wird. In
n Fällen jedoch, wie z. B. bei der Darstellung des von BAUR so ausführ-
tersuchten Butyltoluols aus Toluol und tertiärem Butylchlorid genügt ein
aler Zusatz von Eisenchlorid zu dem äquivalenten Gemisch beider
onenten um eine stürmische Salzsäureentwickelung einzuleiten, wobei
aktion nach NENCKI mit fast quantitativer Ausbeute ohne weiteren Zu-
von Eisenchlorid sich vollzieht. Für mehratomige Phenole sind von dem
enradikal so viel bezw. mehr Äquivalente, als das Phenol Hydroxyle
t, anzuwenden. So z. B. um das Acetphloroglucin $C_6H_2(COCH_3)(OH)_3$
halten, sind auf 1 Äquivalent Phloroglucin, 4 Äquivalente Acetylchlorid
nden. Meistens findet schon beim Vermischen des Säurechlorids mit
henolen unter Erwärmung und Salzsäureentwickelung die Esterbildung
Erst beim Eintragen von Eisenchlorid entstehen die Ketone. Öfters
nötig, durch Erwärmen auf dem Wasserbade die Reaktion zu unter-
n. Nach vollendeter Einwirkung werden die entstehenden Ester der
e durch Kochen mit Wasser zerlegt. Wie mit Aluminiumchlorid, so
hier, geben die Halogenradikale mit Kohlenwasserstoffen bessere Aus-
, als wie mit Phenolen oder Karbonsäuren. Aus Nitrophenol und
chlorid konnte er direkt kein Nitrooxyketon erhalten; wohl aber aus
o- und p-Chlorphenol die entsprechenden gechlorten Oxyacetophenone.
hier, wie mit Aluminiumchlorid, reagieren die Säurechloride viel glatter,
ie Chloralkyle. Eine Eigentümlichkeit in der Wirkung des Eisenchlorids
ie, daſs aus Säurechloriden und einigen Phenolen, nicht Mono- sondern
one entstehen. So erhielt er aus Acetylchlorid und Resorcin bezw.
gallol nicht das Resacetophenon und Gallacetophenon, sondern das schon
r von ihm durch gleichzeitige Einwirkung von Chlorzink und Phosphor-
hlorid aus Eisessig und den respektiven Monoketonen[2] dargestellte Reso-
Gallo-diacetophenon:

$$C_6H_2\left<\begin{matrix}(CO-CH_3)_2\\(OH)_2\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad C_6H\left<\begin{matrix}(CO-CH_3)_2\\(OH)_3\end{matrix}\right. .$$

Überhaupt verhalten sich Säurehydrate bezw. Säurechloride und
ole gegen jedes Kondensationsmittel sozusagen individuell. Aus
rochinon und Acetylchlorid hat er beim Erhitzen mit Eisenchlorid nur
Ester: $C_6H_4(OCOCH_3)_2$ erhalten können, während er beim Erhitzen von
rochinon mit Eisessig und Chlorzink das Chinacetophenon, $C_6H_3(COCH_3)$
$)_2$, bekam. Ein weiteres Beispiel dafür ist das Verhalten des Phenols
n Chloressigsäure. Mit Chloressigsäure und Phosphoroxychlorid erhitzt
n Pyrocatechin und Pyrogallol in die entsprechenden gechlorten Ketone:

$$C_6H_3\left<\begin{matrix}CO-CH_2Cl\\(OH)_2\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad C_6H_2\left<\begin{matrix}CO-CH_2Cl\\(OH)_3\end{matrix}\right.$$

[1] *B.* 30. 1766. — [2] *B. Par.* 3. 6. 151.

über. Aus Phenol und Guajakol konnte er unter gleichen Bedingung die entsprechenden Ester erhalten. Resorcin liefert ein harziges, fluor des Produkt. Das über die Phenole und Säureradikale Gesagte gilt auch einerseits von den Kohlenwasserstoffen, Karbonsäuren u. s. w., seits von den damit zu kombinierenden Radikalen. Man kann mit Bestimmtheit voraussagen, welches Produkt aus gegebenen Komp bei Anwendung des einen oder des anderen Kondensationsmittel stehen wird.

Seine Art mit dem Eisenchlorid zu arbeiten, ersehen wir aus teilungen, die er mit STÖBER zusammen veröffentlicht hat. Wer ein Gemisch von 5 Gewichtsteilen Benzol und 7 Gewichtsteilen chlorid 7 Gewichtsteile sublimierten Eisenchlorids in kleinen Portion getragen, so findet nach jedem Zusatz des Eisenchlorids eine lebhaf wickelung von Salzsäure statt und zuletzt erstarrt die Flüssigkeit nisch. Durch Auswaschen mit Wasser und hierauf mit verdünnte lösung werden aus dem Krystallkuchen das entstandene Eisenchlo die Benzoesäure entfernt, wobei eine ölige, in Wasser unlösliche Fl hinterbleibt. Sie wurde im Scheidetrichter getrennt und mit Äther ex Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der sirupöse gefärbte Rü aus einem Fraktionierkölbchen destilliert, wobei die über 200° aufge Fraktion meistens krystallinisch erstarrt. Durch nochmalige Destillat daraus reines Benzophenon erhalten.

$$C_6H_5{-}COCl + C_6H_6 = C_6H_5{-}CO{-}C_6H_5 + HCl\,.$$

Die Ausbeute an Benzophenon beträgt etwa 70% der theor Wie mit Benzol reagieren die Säurechloride, bei Gegenwart von Eisen auch mit Phenolen. Aus Acetylchlorid und Phenol wurde auf folgend das p-Oxyacetophenon erhalten. 5 Gewichtsteile Phenol werden gleichen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, hierauf 6 Gewichtsteile chlorid hinzugesetzt und in kleinen Portionen 7 Gewichtsteile Eisen hineingeschüttet. Das Reaktionsprodukt wurde zuerst mit Wasser ge und hierauf im Dampfstrome destilliert. In das Destillat geht in Mengen unverändertes Phenol über. Der nicht flüchtige Anteil wi heifs filtriert. Aus der wässerigen Lösung krystallisiert beim Erkalt p-Oxyacetophenon aus. Der restierende harzige Rückstand wird mi ausgeschüttelt und, nach Abdestillieren des letzteren, der Rückstand e aus heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Durch holte Krystallisation unter Zusatz von Tierkohle wurde die Subst schneeweifsen Krystallnadeln erhalten. Aus 100 g Phenol erhielten sie schnittlich 30 g des Ketons als Rohprodukt.

$$CH_3{-}COCl + C_6H_5.OH = CH_3{-}CO{-}C_6H_4.OH + HCl\,.$$

Wie zu erwarten war, ist hier das Acetyl in die Parastellung treten.

Eisessig.

Eisessig kann zur Beförderung der Kondensation zwischen Al und Alkoholen zu Acetalen dienen,

$$CH_3-CHO + 2C_2H_5.OH = CH_3.CH<^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5} + H_2O,$$

...THER[1] fand, der 2 Vol. Aldehyd, 6 Vol. Alkohol und 1 Vol. Eis- ... Einschlufsrohr 8 Tage stehen liefs, und dann 12 Stunden auf 100°

...LAISEN und CRISMER[2] erwärmten gleiche Teile Benzaldehyd und Malon- ...mit dem halben Gewicht Eisessig 7—8 Stunden auf dem Wasserbade, ... sich nach dem Erkalten eine reichliche

$$C_6H_5-CHO + CH_2<^{COOH}_{COOH} = C_6H_5-CH=C<^{COOH}_{COOH} + H_2O$$

...llisation von Benzalmalonsäure abschied.

...i der Besprechung der Borsäure als Kondensationsmittel erfuhren wir, ...ewisse Leukoverbindungen von Oxyanthrachinonen, für die wir z. B. ...llungsmethoden bei den Zinkstaubreduktionen finden werden, im stande ...sich mit Aminen der aromatischen Reihe zu Leukoverbindungen von ... Farbstoffen zu kondensieren. So lernten wir dort speziell die Konden- ... von 1 Mol. Leukooxyanthrachinon mit 2 Mol. des betreffenden Amins ...

...iese Reaktion verläuft nun in zwei Abschnitten, d. h. die Aminreste ... nacheinander in das Leukooxyanthrachinon ein. Während nach dem ...611 mitgeteilten Verfahren die Disubstitutionsprodukte leicht erhalten ... können, war es schwierig hier die Reaktion in ihrem ersten Abschnitt ...alten. Man bekommt daher leicht Mischungen von Mono- und Di- ...tionsprodukten und unangegriffenem Leukooxyanthrachinon.

...etzt ist es aber gelungen,[3] das Verfahren so zu ändern, dafs auch die ...sationsprodukte von 1 Mol. Leukooxyanthrachinon mit 1 Mol. eines ... in glatter Weise gewonnen werden können, und zwar ist dieses Ziel ... eine geeignete Auswahl des Kondensationsmittels erreicht worden. ...end für die Darstellung der Dianilide Borsäure den Vorzug verdient, ... man sich zur Darstellung der Monoanilide besser schwächer wirkender ...en, und als solche kommen in erster Linie in Betracht: Eisessig, Salz- ... Benzoesäure. Da die Monoanilide bedeutend weniger oxydabel als die ...ide sind, ist es nicht nötig zu ihrer Reindarstellung bei Ausschlufs von ...zu arbeiten.

...Man erhitzt z. B. 10 kg Leukochinizarin II, 100 kg Anilin und 10 kg ...ig während 2—3 Stunden auf ca. 120—125°. Nach dem Erkalten ... man die Schmelze in verdünnte Salzsäure, filtriert und wäscht. Durch ...rystallisieren aus viel Methylalkohol erhält man das Leukochinizarin- ...anilid rein.

Essigsäureanhydrid.

Das Essigsäureanhydrid mufs ein weit stärkeres Kondensationsmittel als Eisessig sein.

Wie BAMBERGER[4] gefunden hat, ist es im stande, aus den Nitraten

---

[1] *Ann.* 126. 65. — [2] *Ann.* 218. 135. — [3] *D. R.-P.* 93223.
[4] *B.* 26. 490 und *B.* 28. 401.

der Amine einmal die Elemente des Wassers herauszunehmen, und ...
Anilinnitrat

$$C_6H_5-NH\,H-HO-NO_2 - H_2O = C_6H_5-NH-NO_2$$

in das Phenylnitramin überzuführen. Ausführliches über diese so ...
Reaktion finden wir im Kapitel „Nitrieren".

Zum Diacetyldiamidodiäthylanilinphtalein kommt man in seiner ...
wart durch Kondensation der Acetylverbindung des m-Amidodiäthyl...
mit Phtalsäureanhydrid [1]

$$2\,C_6H_4{<}^{N(C_2H_5)_2}_{NH(C_2H_3O)} + C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O = C{<}\begin{matrix} C_6H_4{<}^{N(C_2H_5)_2}_{NH(C_2H_3O)} \\ C_6H_4{<}^{NH(C_2H_3O)}_{N(C_2H_5)_2} \\ C_6H_4.CO.O \end{matrix}.$$

Man erhitzt hierzu ein Gemenge von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid, ...
Acetyl-m-amidodiäthylanilin mit 3 Mol. Essigsäureanhydrid 2—3 Stun...
140—150°. Hierauf wird die gebildete Essigsäure nebst dem Anhyd...
destilliert und der harzige Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert ...
erhält so das Diacetyldiamidodiäthylanilinphtalein $C_{32}H_{38}N_4O_4$ in f...
Prismen.

Baum [2] erhitzte 12 Teile Anilinchlorhydrat mit 18 Teilen Es...
anhydrid 12 Stunden auf 180—200°. Dabei vollzieht sich die R...
nach der Gleichung

$$2\,C_6H_5NH_2HCl + (CH_3CO)_2O = C_{16}H_{14}N_2HCl + 3\,H_2O$$

ohne vorherige Bildung von Acetanilid. Ein Teil des zugesetzten Es...
anhydrids wirkt also als Kondensationsmittel.

Meist bedient man sich aber seiner in Gegenwart von Kaliumace...
Natriumacetat sowie von Chlorzink. Während wir die beiden erstge...
unter ihrem eigenen Namen finden, wollen wir die Ergebnisse auf Zu...
Chlorzink gleich hier anfügen, weil wir beim Chlorzink noch sehr viel ...
zu besprechen haben, und so dort die Übersicht erleichtern.

Pschorr [3] fand nach einer Reihe von Versuchen folgendes V...
als das zweckmäfsigste für die Gewinnung von α-Phenyl-o-nitrozi...
15 Teile o-Nitrobenzaldehyd, 16 Teile bei 130° getrocknetes phenyless...
Natrium und 2 Teile geschmolzenes Chlorzink werden mit 180 Teilen ...
säureanhydrid ca. 5 Stunden im Ölbade auf 120° erhitzt. Das Re...
produkt, das nach dem Erkalten einen rötlichen

$$NO_2.C_6H_4-CHO + H_2C{<}^{C_6H_5}_{COONa} = NO_2.C_6H_4-CH{:}C{<}^{C_6H_5}_{COONa} + ...$$

Krystallbrei bildet, wird mit 180 Teilen Wasser versetzt, und das Es...
anhydrid durch Kochen zerstört. Beim Erkalten scheidet sich ein bald ...
nisch erstarrendes rotes Öl aus, das durch weiteren Zusatz von ca. 75 ...
Wasser vollständig gefällt wird. Das abfiltrierte, etwas teigige Prod...

---

[1] *D. R.-P.* 49850. — [2] *D. R.-P.* 27948. — [3] *B.* **29. 497.**

dem Trocknen in 120 Teilen heifsem Toluol gelöst. Es krystallisiert beim Erkalten in fast farblosen Nadeln. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Toluol erhält man die Substanz völlig rein. Ausbeute 50 % der Theorie.

Beim mehrstündigen Kochen gleicher Moleküle von Essigsäureanhydrid, Aceton und Malonester, unter Zugabe von etwas Chlorzink, besser beim ...ndigen Erhitzen des Gemenges in einer Druckflasche auf 100°, erhält man nach dem Entfernen der gebildeten Essigsäure, überschüssigen Anhydrids und des Chlorzinks eine ätherische Flüssigkeit und zwar

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CO + H_2C\!<\!\begin{matrix}COO.C_2H_5\\COO.C_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C\!-\!C\!<\!\begin{matrix}COO.C_2H_5\\COO.C_2H_5\end{matrix} + H_2O$$

% des angewendeten Esters, aus welcher sich durch wiederholtes Fraktionieren bei vermindertem Druck (20 mm) neben 50 % unveränderten Malonesters und einer Zwischenfraktion (Schmelzpunkt 100—140°), deren Menge ...% beträgt, 22 % einer konstant bei 140—141° siedenden Flüssigkeit ...ren lassen. Dieselbe ist Isopropylenmalonester, $(CH_3)_2.C{=}C.(CO_2C_2H_5)_2$. Der Ester siedet bei 120 mm Druck bei 175—178°, bei gewöhnlichem Druck unter beträchtlicher Zersetzung.

Fluorbor.

Fluorbor, welches durch Erhitzen eines Gemisches von konzentrierter Schwefelsäure mit geschmolzener, gepulverter Borsäure und Fluorcalcium dargestellt wird, eignet sich nach LANDOLPH[1] zu inneren Kondensationen. So ... Kampfer durch dasselbe in Cymol über. (Mit Aldehyden, Ketonen und auch Aminen verbindet es sich allerdings direkt.)

Nach BERTHELOT[2] führt 1 Teil Fluorbor 160 Teile Terpen unter starker ...erwärmung in polymere Verbindungen, die über 360° sieden, über.

Kalium.

Weiterhin lernen wir die aufserordentliche Brauchbarkeit des Natriums ... Natriumalkoholats für Synthesen kennen. Wenn auch diese in sehr ...n Fällen genügen, so mögen doch da, wo sie nicht mehr wirken, noch Kalium- bezw. Kaliumalkoholat zum Ziele führen können, ist doch Kalium einmal reaktionsfähiger als Natrium. In dieser Beziehung sind folgende Erfahrungen von AUWERS[3] von grofsem Interesse.

Er liefs durch AVERY Versuche betreffs Kondensation von Dimethylacrylsäureester mit Natriummalonsäureester im Sinne der Gleichung

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}COOR + NaCH\!<\!\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C\!<\!\begin{matrix}CHNa{-}COOR\\CH\!<\!\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\end{matrix}$$

...llen. Doch machte die Kondensation des Esters mit Natriummalonsäureester unerwartete Schwierigkeiten. Während alle früher von ihm untersuchten ...chen Kondensationsvorgänge verhältnismäfsig glatt verlaufen, wenn man

[1] *B.* 12. 1579. — [2] *Ann. Ch. Ph.* 3. 38. 41. — [3] *B.* 28. 1130.

die Komponenten einige Stunden in alkoholischer oder benzolischer L
auf dem Wasserbade digeriert, entstanden im vorliegenden Falle unter
Bedingungen nur etwa 8 % der Theorie von dem zu erwartenden Tri
säureester. Wurde der Alkohol durch Xylol ersetzt und das Gemi
Ölbade auf 130° erhitzt, so wurden auch nicht mehr als ungefähr 25
Theorie an Kondensationsprodukt gewonnen. Etwa die gleiche Au
wurde erhalten, wenn man Natriummalonsäureester und Dimethylakryl
ester im Rohr einige Stunden auf 98° erhitzte. Wesentlich besser wa
gegen das Resultat, als das Natrium durch Kalium ersetzt wurde.
beispielsweise 10 g Dimethylakrylsäureester, 12,5 g Malonsäureester,
Kalium und 20 g absoluter Alkohol 12 Stunden im Rohr auf 98°
waren, hatten sich 7,8 g = 35 % der Theorie an Trikarbonsäureester, w
Ester unter 43 mm Druck konstant bei 194° siedet, gebildet. Erhitzte
kürzere oder längere Zeit, so waren die Ausbeuten geringer. Bei einem
such, der bei 150° ausgeführt wurde, war eine weitgehende Zersetzung
getreten.

Kaliumacetat.

Beim Essigsäureanhydrid erfuhren wir vorhin, daſs es in Gegen
von Kaliumacetat oder Natriumacetat weit besser als allein wirkt. Zw
es seit langem Gebrauch, die „PERKINsche Reaktion" in Gegenwart
Natriumacetat auszuführen, aber es will mir scheinen, als ob Kalium
nicht nur im sich anschlieſsenden Falle, sondern sehr häufig Anlaſ
besseren Ausbeuten geben wird, wie denn eben einmal Kaliumsalze reak
fähiger als Natriumsalze sind.

Nach seiner älteren[1] Vorschrift erzielte GABRIEL durch zweistü
Kochen von 1 Teil Phtalsäureanhydrid mit 2 Teilen Essigsäureanhydrid
0,2 Teilen Natriumacetat eine Ausbeute an Phtalylessigsäure, welche im b
Falle, d. h. bei sorgfältigster Trocknung der angewandten Materialien
Gefäſse, 14 % vom Gewichte des Phtalsäureanhydrids betrug. Durch m
fache Veränderungen der Reaktionsdauer und des Mengenverhältnisses
Ausgangsmaterialien wollte es nicht gelingen, die spärliche Ausbeute zu
bessern. Glücklicher war er[2] erst, als er statt des Natriumacetats das Ka
salz in Anwendung brachte.

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O + CH_3-COOH = C_6H_4{<}^{C=}_{CO}{>}O^{=CH-COOH} + H_2O.$$

Dabei machte er die Beobachtung, daſs durch dieses Salz nicht n
Ausbeute wesentlich erhöht wird, sondern daſs sich die Bildung der Ph
essigsäure auch in weit kürzerer Zeit vollzieht als bei Benutzung des Nat
salzes, wobei in folgender Weise verfahren wird.

30 g Phtalsäureanhydrid werden mit 20 g wasserfreiem Kaliumaceta
40 ccm Essigsäureanhydrid in einen Kolben gebracht; das Kaliumsalz
frisch geschmolzen, noch heiſs pulverisiert und sofort in den Kolben
geschüttet werden, da es äuſserst hygroskopisch ist; man wärmt nun
Gefäſs auf dem Wasserbade an und taucht es dann in ein auf 150—

[1] *B.* 17. 2521. — [2] *B.* 26. 952.

nes Ölbad. Dabei wird das Gemisch zunächst dünnflüssiger, färbt vom Rande aus gelb, violett, dann bräunlich, kocht bald darauf auf, wobei sich die Flüssigkeit mit feinen Krystallblättchen erfüllt, und nach Verlauf von 2—3 Minuten zu einem zähen braunen Brei. Nachdem der Kolben im ganzen etwa 10 Minuten vom Beginn des Aufkochens gerechnet im Ölbade verweilt hat, läfst man abkühlen und fügt 100 ccm Wasser unter Umschütteln allmählich hinzu: es bildet sich ein gelber, Brei, den man warm abfiltriert, mit heifsem Wasser und schliefslich Alkohol so lange auswäscht, bis dieser nicht mehr braun gefärbt, sondern farblos abläuft. Das auf dem Filter verbliebene hellgelbe, krystalli- Pulver beträgt 14—15 g, d. h. 47—50 % des angewandten Phtalsäure-ids und besteht aus Phtalylessigsäure, welche nur geringe Mengen unlöslicher Beimengungen enthält. Man kann die Säure durch Umkrystallisieren aus siedendem Nitrobenzol reinigen, doch empfiehlt es sich größere Mengen als 5—10 g auf einmal dieser Reinigung zu unterwerfen, da sonst ein grofser Teil der Zersetzung anheimfällt.

Kaliumbisulfat.

Kaliumbisulfat ist auf seine Verwendbarkeit als Kondensationsmittel von WALLACH und WÜSTEN[1] geprüft und als sehr brauchbar befunden worden. Werden z. B. 2 Teile Benzaldehyd, 5 Teile Dimethylanilin etwa 6 Teile Kaliumbisulfat 4—6 Stunden in einem Kolben auf 120 —150° im Paraffinbad (bei Wasserbadtemperatur erfordern die Reaktionen lange Zeit) erhitzt, so hat sich die Bildung der Leukobase des Malachitgrüns

$$C_6H_5-CHO + 2C_6H_5.N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}C_6H_4.N{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\\C_6H_4.N{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\end{matrix} + H_2O$$

ständig vollzogen und dieselbe kann aus der Reaktionsmasse leicht in reinem Zustande erhalten werden. Nitrobenzaldehyl reagiert ebenso leicht das Bittermandelöl.

Den Monomethyläther des Resorcins erhielten sie durch zehnstündiges Erhitzen von 1 Mol. Resorcin, 1 Mol. Methylalkohol nebst 1 Mol. Bisulfat 180°.

BÖTTINGER[2] kondensierte mit seiner Hilfe Tannin mit Acetessigester und erhielt Mono- und Ditannacetessigester.

Auch für intramolekulare Kondensation ist das Bisulfat sehr geeignet. erhielt ERLENMEYER[3] aus Glycerinsäure durch Destillation mit diesem Salz (unter Umlagerung) reiche Ausbeute an Pyrotraubensäure, und Weinsäure lieferte ebenfalls 50—60 % der theoretischen Menge an dieser Pyrosäure

$$\begin{matrix}CH_2.OH-COOH\\|\\CH_2.OH-COOH\end{matrix} = CO{<}\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix} + CO + 2H_2O.$$

Doch geht deren Bildung bei Gegenwart von Bisulfat viel glatter von statten, als bei der Destillation der Säure für sich.

---

[1] *B.* 16. 149. — [2] *Ar.* 1891. 440. — [3] *B.* 14. 321.

Bis zum Jahre 1882 fanden in der Tecknik nur Chlorzink [illegible] zentrierte Schwefelsäure als Kondensationsmittel Verwendung, damals [illegible] Kaliumbisulfat[1] hinzu. Denn dieses bezw. Natrium oder Ammonium[illegible] sollte manche Kondensation bewirken können, die Schwefelsäure [illegible] nicht oder nur sehr ungenügend ermöglicht. Und zwar erwartete [illegible] vornherein von ihm eine besondere Wirksamkeit 1. bei Konden[illegible] zwischen Aldehyden und Basen, wie Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd, [illegible] aldehydsulfosäure u. s. w. einerseits und andererseits Methylanilin, Di[illegible] anilin, Diphenylamin u. s. w., 2. bei Kondensationen zwischen Aldehyd[illegible] Phenolen, wie Acetaldehyd, Chloral, Acrolein, Benzaldehyd u. s. w. ein[illegible] und andererseits Phenol, α- und β-Naphtol, Resorcin, Orcin u. s. w., [illegible] den sauren Methyl-, Äthyl-, auch Amyläthern mehratomiger Phenole, Guajakol $C_6H_4<^{OCH_3}_{OH}$ u. s. f., 3. bei Kondensationen von Alkoholen mit [illegible]nolen zu Phenoläthern.

Die Ausführung gestaltet sich z. B. folgender Art: 21 kg Benzaldehyd [illegible]den mit 58 kg α-Naphtol und 54 kg Bisulfat einige Stunden auf 150° [illegible]

$$C_6H_5{-}CHO + 2\,C_{10}H_7.OH = C_6H_5{-}CH<^{C_{10}H_6.OH}_{C_{10}H_6.OH} + H_2O.$$

Durch die Masse wird dann zur Entfernung etwa nicht verbrauchten [illegible]aldehyds ein Dampfstrom getrieben, der Rückstand in Alkalien gelöst, [illegible] und das Kondensationsprodukt mit Salzsäure ausgefällt. Die Darstellung [illegible] Phenoläther finden wir schon auf Seite 538.

Kaliumcyanid.

KNOEVENAGEL[2] hat gefunden, dafs Benzaldehyd mit Benzylcyanid [illegible] durch Natriumalkoholat auch durch Kaliumcyanid zu α-Phenylzimtsäure[illegible] kondensiert wird. Ebenso lassen sich die durch Kondensation von M[illegible] nitril mit Anilin und ähnlichen Aminen dargestellten Amidonitrile leicht, [illegible] im Einschlufsrohr arbeiten zu müssen, bei 50—60° darstellen, wenn [illegible] Cyankalium als Kondensationsmittel benutzt, und zwar verfuhr er z. B. [illegible] dafs er 1 Mol. Benzylcyanid mit 1 Mol. Mandelnitril bei Gegenwart [illegible] Cyankalium in alkoholischer Lösung 12—18 Stunden auf 50—60° erwärmte, worauf sich 50% eines Körpers ausschieden, der sich als Dicyandibenzyl [illegible]

$$C_6H_5.CH_2.CN + C_6H_5.C{<}\begin{matrix}OH\\H\\CN\end{matrix} = H_2O + \begin{matrix}C_6H_5.CH.CN\\|\\C_6H_5.CH.CN\end{matrix}.$$

SMITH[3] hat seine Brauchbarkeit für die Kondensation von Aldehyden mit Ketonen ebenfalls genauer untersucht.

Zum Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol kam er so,

$$\begin{matrix} & CO & \\ H_2C & & CH \\ | & & \| \\ {}^{C_6H_5}_{H}{>}C & & C.C_6H_5 \\ & HO.C.C_6H_5 & \end{matrix}$$

[1] *D. R.-P.* 23775. — [2] *B.* 25. 295. — [3] *B.* 26. 66.

15 g Benzoin $C_6H_5-CH.OH-CO-C_6H_5$ und 5 g Aceton mit 30 g l, 1—2 g Wasser und 1 g Cyankalium in einem Einschlufsrohr er- Das Erhitzen soll 3—4 Stunden dauern und die Temperatur dabei nicht übersteigen. Wenn die Erhitzungsdauer zu lang oder die Tem- zu hoch war, so tritt Verharzung ein, welche die Reinigung etwas rt. Beim Erkalten findet sich das Rohr mit einer Masse langer, Nadeln gefüllt, die von einer gelben Flüssigkeit durchtränkt sind. Beim des Rohres ist kein Druck zu bemerken. Der Rohrinhalt wird auf lter gebracht und mit kaltem Alkohol und später Eisessig mehrmals hen. Die zurückgebliebene Substanz kann aus Eisessig umkrystallisiert n. Sie besteht aus langen, dünnen, weifsen Nadeln, die bei 248° lzen. Die Ausbeute beträgt 4,5 g.

Die Einwirkung ist nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5 + C_6H_5.COH + C_3H_6O = C_{24}H_{20}O_2 + 2H_2O,$$

eine Spaltung eines Teiles des Benzoins in Benzaldehyd angenommen n mufs. Spätere Versuche haben diese Annahme bestätigt.

Kaliumhydroxyd.

Häufig im Buche hat Verfasser darauf hingewiesen, dafs die Verarbeitung Kaliverbindungen oft zu vorteilhafteren Resultaten als die von Natron- dungen führt. Es wird sich aber wohl kaum ein besseres Beispiel da- nden als die sich hier anschliefsende Synthese des Indigos

```
       H                      H
       C       NH       NH    C
   HC/   \C/    \       /  \C/  \CH
    |     |      C——C       |     |
   HC\   /C\    /       \  /C\  /CH
       C       CO       CO    C
       H                      H
```

Anthranilsäure (deren beste Darstellungsweise nämlich die Oxydation von limid mit Natriumhypochlorit wir im Kapitel „Oxydation" finden),

```
        H
        C
   HC/    \C—NH₂
    |      |
   HC\    /C—COOH
        C
        H
```

l Glycerin bezw. Akrolein $CH_2{=}CH-C{<}^{H}_{O}$ mittels der Ätzkalischmelze, lche sich mit Ätznatron wohl überhaupt nicht ausführen läfst, sonst wäre es sicher ins Patent miteinbezogen.

Wir finden in diesem Kapitel später bei der Schwefelsäure die höchst rkwürdige Chinolinsynthese nach SKRAUP mit dem erstaunlichen Verhalten s Glycerins in Gegenwart dieser starken Säure. Etwa 20 Jahre nach dieser

Synthese[1] ist gefunden worden, dafs das Glycerin bei Gegenwart von alkalien sogar zur Indigosynthese dienen kann. Das Glycerin tritt wohl in diesem Falle des Ringschlusses in Form seines aus ihm so leicht bildenden Aldehyds, des Akroleins

$$CH_2.OH{-}CH.OH{-}CH_2.OH{-}2H_2O = CH_2{=}CH{-}CHO$$

in Wirkung. Welche Rolle ihm, also dem Akrolein, welches sozusagen ein Aldehyd in statu nascendi zur Wirkung kommt, nach dieser neuen würdigen Synthese noch beim Aufbau weiterer ringförmiger Atomkomplexe beschieden ist, scheint mir ganz unabsehbar. Setzen wir deshalb die Verfahren hierher, nach welchen er in jenem patentierten Verfahren bei Entstehung des Indigomoleküls zur Mitwirkung gebracht wird.

1 Teil Anthranilsäure $C_6H_4<^{NH_2\,(1)}_{COOH\,(2)}$ oder die entsprechende Menge eines anthranilsauren Salzes wird mit 2 Teilen Glycerin und 4 Teilen Ätzkali innig gemischt, die Mischung rasch auf 250—300° erhitzt und so lange auf dieser Temperatur gehalten, bis die sich aufblähende Schmelze eine gelb- bis braunrote Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst, und die Oxydation der entstandenen Leukoverbindung zu Indigo erfolgt alsdann in der alkalischen Lösung der Schmelze durch Sauerstoff der Luft oder in saurer Lösung durch Eisenchlorid oder dergleichen.

Zweitens kann man eine Mischung von 1 Teil anthranilsaurem Kalium mit 3 Teilen trockenem Kaliumglycerat solange auf ca. 270° erhitzen, bis die Gasentwickelung aus der sich aufblähenden Schmelze beendet ist, und diese eine gelbrote Farbe angenommen hat, worauf auch aus ihr die Abscheidung des Indigos in der eben angegebenen Weise erfolgt.

Drittens mischt man 1 Teil anthranilsaures Kalium, 2 Teile Kaliumglycerat, 2 Teile Ätzkali und 4 Teile Ätzkalk gut miteinander, und erhitzt so lange auf 270—290°, bis die Masse hellgelb erscheint. Die Reaktion verläuft ruhig und ohne starkes Aufschäumen. Die Aufarbeitung erfolgt, wie wir soeben bei den reinen Kaliumhydroxydschmelzen angegeben haben.

Während der Drucklegung des Buches ist weiter bekannt geworden, dafs nicht nur Glycerin, sondern Polyhydroxylverbindungen aller Art, welche der Fettreihe angehören, für diese Indigosynthese Verwendung finden können, dafs man aus den durch Zusammenschmelzen von Anthranilsäure mit solchen Polyhydroxylverbindungen und Ätzalkalien entstehenden Leukoverbindungen die intermediär entstehenden Zwischenprodukte abzuscheiden vermag. Zu diesem Zwecke läfst man Anthranilsäure, Polyhydroxylverbindungen der Fettreihe und Ätzalkalien bei Temperaturen aufeinander wirken, bei denen bereits unter Gasentwickelung eine chemische Reaktion eintritt, aber sich noch keine Indigoleukokörper bilden. Die Abscheidung ist für die Indigofabrikation von Bedeutung, weil dadurch Nebenprodukte entfernt werden, welche später den glatten Verlauf des Prozesses hindern könnten. Zudem gestattet sie die Überführung dieser Zwischenprodukte in Indigo bezw. Leukokörper auch durch andere Mittel als Ätzalkali zu bewirken, z. B. durch Essigsäureanhydrid. Diese Zwischenprodukte haben chemisch den Charakter von Amidosäuren, welche in Alkalien wie Säuren löslich sind, und aus der alkalischen Lösung

[1] *D. R.-P.* 105569 (1898). — [2] *D. R.-P.* 109319 (1899).

vorsichtige Neutralisation und eventuelles Eindampfen gewonnen werden . Bei Verwendung von Glycerin oder Mannit besteht das Reaktions-kt wesentlich aus Phenylglycin-o-karbonsäure

$$C_6H_4(COOK)(NH_2) + C_3H_8O_3 + 3KOH = C_6H_4(COOK)(NH-CH_2-COOK) + K_2CO_3 + H_2O + 8H.$$

Man mischt z. B. 1 kg Anthranilsäure mit 2,5 kg festem Ätzkali und t in einem Rührkessel auf etwa 150°. Zu dieser heißen Mischung läßt 2 kg Glycerin langsam fließen und erhitzt noch ca. 1 Stunde auf etwa Während dieses Erhitzens findet eine lebhafte Entwickelung von rstoff statt. Die erkaltete Masse wird in etwa 15 Liter Wasser gelöst durch genaues Neutralisieren die entstandene Amidosäure ausgefällt, e sich also nach dem Umkrystallisieren als Phenylglycin-o-karbonsäure st.

Weiter kann man ein Gemisch von 137 kg Anthranilsäure mit 165 kg igter und gut getrockneter Cellulose und 225 kg festem gepulvertem ali in einem Rührkessel langsam auf ca. 250° aufheizen, und etwa eine le bei dieser Temperatur halten. Die erkaltete dunkelbraune Schmelze in Wasser gelöst, filtriert, und aus dem Filtrat durch genaues Neutra-en mit einer Mineralsäure ebenfalls die Phenylglycin-o-karbonsäure aus-lt.

(Die Amidosäure wird dann mit Sodalösung neutralisiert und die Mischung Trockne gedampft. Vom erhaltenen Natriumsalz wird 1 Teil in 3 bis ile kochendes Essigsäureanhydrid, dem eventuell noch Natriumacetat bei-t werden kann, allmählich eingetragen. Nach vollendeter Reaktion wird Essigsäureanhydrid abdestilliert, der Rückstand durch Kochen mit alka-r Flüssigkeit verseift, mit Wasser verdünnt, und aus der Lösung durch dation mit Luft der Indigo abgeschieden.)

In den Laboratorien hat bisher fast nur Kalilauge und nicht festes Ätz-als Kondensationsmittel Verwendung gefunden, was sich aber gewiſs jetzt ählich ändern wird.

Heintz[1] hat wohl zuerst genauere Versuche über Kondensation mit ihrer angestellt. Er fand, daſs reines Aceton von ihr nicht beeinfluſst wird, ses dagegen Polyaceton liefert; Arbeiten, die heute zu sehr überholt sind, näheres Interesse zu bieten.

Japp und Streatfield[2] fanden dann in der Kalilauge ein sehr viel sseres Mittel, als in dem von ihnen zuerst verwendeten Ammoniak (siehe , um zum Phenanthroxylenacetessigester zu gelangen. 100 g fein ge-rtes Phenanthrenchinon wurden mit 90 g Acetessigester zusammen-icht, dazu 150 ccm 16 prozentiger Kalilauge gegeben und das Ganze

---

[1] *Ann.* 169. 117. — [2] *B.* 16. 276.

schwach erwärmt. Unter beträchtlicher Temperaturerhöhung und Farbun
tritt die Reaktion ein. Ausbeute sehr gut.

In Gegenwart von Kalilauge kondensierten auch THIELE und SCHLEU
Semikarbazid mit Cyan zu Dicyansemikarbazid.

Dazu werden 50 g salzsaures Semikarbazid in 250 ccm Wasser g
stark abgekühlt, und mit etwas mehr als der berechneten Menge Ät
nämlich 26 g, versetzt. In die alkalische Lösung wird ein nicht zu sch
Strom von Cyangas unter starkem Rühren der Flüssigkeit eingeleitet.
Flüssigkeit verändert sich anfangs nicht. Nach einiger Zeit trübt si
aber unter Abscheidung eines weifsen, ziemlich kompakten Niedersch
Von Zeit zu Zeit wird die Lösung auf ihre Reaktion geprüft, und ev
durch Zusatz von wenig Ätzkali wieder alkalisch gemacht. Wenn kei
mehr absorbiert wird, wird das Einleiten unterbrochen, der Niederschlag
einer Viertelstunde abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen, und aus h
Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 50—70 % der Theorie.

Auch sehr geringe Mengen Kalilauge scheinen, ähnlich wie Amm
öfters genügend, um Kondensation zu bewirken. Als VOGTHERR[2] molek
Mengen Amidodimethylanilin und Benzil in alkoholischer Lösung zusam
brachte, trat keine Einwirkung ein. Wenige Tropfen Kalilauge bewirkte
sofort die Abscheidung dunkelroter Krystalle in fast quantitativer Meng
hatte sich der Körper $C_{22}H_{20}N_2O$ gebildet, also 1 Mol. Base mit dem
kondensiert.

$$\begin{matrix} C_6H_5-CO \\ | \\ C_6H_5-CO \end{matrix} + H_2N-C_6H_4-N\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5-CO \\ | \\ C_6H_5-C{=}N-C_6H_4-N<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix} + H_2O$$

FOSSEK[3] kam mit alkoholischer Kalilauge vom Isobutyraldehyd
Diisopropylglykol.

WERNER[4] erhielt aus Succinimid, Benzylchlorid und alkoholischer
lauge Succinbenzylimid

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{matrix}{>}NH + C_6H_5-CH_2Cl = \begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{matrix}{>}N-CH_2-C_6H_5 + HCl.$$

Kaliumkarbonat.

Das Kaliumkarbonat als Hilfsmittel beim Acylieren ist uns von Seit
her bekannt. CLAISEN, dem wir die Kenntnis seiner Brauchbarkeit für
Zweck verdanken, hat aber gleich gezeigt, dafs es auch die Konden
sonstiger Körper, die unter Salzsäureaustritt sich vereinigen, in vorzügli
Weise auszuführen gestatten. Als Beispiele führt er an:

1. Anilin und Chlorkohlensäureester. Die Umsetzung von 18 g
mit 22 g Chlorkohlensäureester wurde unter denselben Bedingungen
genommen, wie wir sie von Seite 226 her kennen, und ergab 25 g P
karbaminsäureester vom Schmelzpunkt 52°.

$$CO<\begin{matrix} Cl \\ O.C_2H_5 \end{matrix} + C_6H_5.NH_2 = CO<\begin{matrix} HN.C_6H_5 \\ O.C_2H_5 \end{matrix} + HCl.$$

[1] *Ann.* 295. 163. — [2] *B.* 25. 635. — [3] *M. Ch.* 4. 664. — [4] *J. Ch.* 55

. Phenol und Benzoylchlorid. Angewandt 19 g Phenol in benzolischer g, 42 g Kaliumkarbonat und 28 g Benzoylchlorid. Erhalten 31 g **benzoat** vom Siedepunkt 307—310°.

$$C_6H_5.OH + C_6H_5{-}CO.Cl = C_6H_5{-}OOC{-}C_6H_5 + HCl.$$

. Phenol und Chlorkohlensäureester. Angewandt 19 g Phenol in 100 g .42 g Kaliumkarbonat und 22 g Chlorkohlensäureester. Erhalten 24 g **lkolensäureäthylester** vom Siedepunkt 222—230°.

$$CO{<}^{Cl}_{O.C_2H_5} + C_6H_5.OH = CO{<}^{O.C_6H_5}_{O.C_2H_5} + HCl.$$

Die Menge des Kaliumkarbonats ist also im Anschlufs an die früher **e** Gleichung so zu berechnen, dafs es während des Prozesses in **bikarbonat** übergeht.

Für Kondensationen, bei denen so empfindliche Verbindungen, wie es **tische** Nitrokörper sind, in Betracht kommen wird Kaliumkarbonat, falls **rhaupt** im beabsichtigten Fall genügend kondensierend zu wirken ver- **der** vorangehend besprochenen Kalilauge durchaus vorzuziehen sein. So **nach** Henry,[1] wenn man zu einem äquimolekularen Gemenge von **ethan** und Acetaldehyd ein wenig Ätzkali fügt, eine sehr heftige Ein- **ng** statt, und nach der Gleichung

$$CH_3{-}CHO + CH_3.NO_2 = CH_3{-}CH(OH){-}CH_2.NO_2$$

ht durch aldolartige Bindung der Nitroisopropylalkohol. Nimmt man **an** Stelle von Kalilauge eine Lösung von Kaliumkarbonat, so geht **eaktion** weit ruhiger vor sich, und man erhält eine bessere Ausbeute **m** unter 30 mm Druck bei 112° siedenden Alkohol.

Als Henry[2] Nitromethan und käufliche Formaldehydlösung im Ver- **is** von 3 Mol. zu 1 Mol. mischte und eine kleine Quantität Kalium- **rbonat** zufügte, fand äufserst lebhafte Reaktion statt nach der Gleichung

$$H_3C{-}NO_2 + 3\,CH_2O = NO_2{-}C{\equiv}(CH_2.OH)_3.$$

Nitroisobutylglycerin, welches hierbei in theoretischer Ausbeute entsteht, **tallisiert** in farblosen Prismen. Es ist leicht löslich in Wasser und **ohol**, schwieriger in Äther. Nitroäthan reagiert in analoger und ebenso **ter** Weise wie das niedere Homologe nach der Gleichung:

$$CH_3{-}CH_2{-}NO_2 + 2\,CH_2O = NO_2{-}C{<}^{(CH_2.OH)_2}_{CH_3}.$$

dabei entstehende Nitroisobutylglykol ähnelt der vorigen Verbindung. **undäres** Nitropropan reagiert weniger lebhaft mit Formaldehyd als die **den** niederen Homologen, und zwar wirken hier gleiche Moleküle aufeinander **r** Bildung von tertiärem Nitroisobutylalkohol $NO_2{-}C{<}^{(CH_3)_2}_{CH_2.OH}$: weifse **deln**, die weniger leicht löslich in Wasser, leichter löslich in Äther sind, **die** beiden vorigen Verbindungen. Es reagieren, wie man sieht, eben so **le** Moleküle Formaldehyd, wie Wasserstoffatome in direkter Bindung mit **Kohlenstoffatom** stehen, welches die Nitrogruppe trägt.

---

[1] *Cr.* 120. 1265. — [2] *B.* 28. R. 774.

Kalkmilch.

Mit Kalkmilch polimerisierte Löw Formaldehyd CH_2O zu Zucker zur Formose $C_6H_{12}O_6$, indem er eine 3,5—4 prozentige Lös Aldehyds mit etwas überschüssiger Kalkmilch unter häufigem Um eine halbe Stunde stehen liefs und dann filtrierte. Nach 5—6 Tagen Reduktionsfähigkeit der Flüssigkeit gegen FEHLINGsche Lösung sehr geworden. Jetzt wird mit Oxalsäure neutralisiert, das eingeengte Filt auf Alkoholzusatz ameisensauren Kalk fallen, und das Filtrat von scheidet, zur Sirupsdicke eingedampft, auf Zusatz von viel Alkohol un den durch die Kondensation entstandenen Zucker als zähe Masse ab.

Zur Methose $C_6H_{12}O_6$ kam er[1] nach weiterer Ausbildung des Ve folgender Art:

Zu 4 Liter Wasser wurden 40 g Formaldehyd in Lösung v kanntem Gehalt, 0,5 g Magnesia und eine geringe Menge Magnesia (2—3 g) gesetzt. Diese Lösung wurde in einer fast ganz damit Flasche mit 350—400 g granuliertem Blei, von dessen teilweisem Ü in Bleihydroxyd er sich günstige Wirkungen versprach, in einem Wasserbade auf ca. 60° so lange erwärmt, bis eine herausgenommene (etwa 20 ccm) beim Kochen keinen stechenden Geruch von Formaldehy wahrnehmen liefs, was nach ca. 12 Stunden der Fall ist.

Die Flüssigkeit läfst sich bei etwa 50° bis zu fast ganz farblosem verdunsten. Dieser wird zunächst mit 80 prozentigem Alkohol ausg die erkaltete Lösung mit etwas Äther versetzt, um den Rest von Mag sulfat abzuscheiden und dann mit mehr Äther unter Zusatz von Lign Hauptmasse des Zuckers ausgefällt.

Sie wird mit heifsem absolutem Alkohol behandelt, wobei in der noch etwas ungelöst bleibt und wieder mit Äther ausgefällt. Wird dieser ausgefällte Sirup mit Wasser gelöst und durch Verdunsten der A entfernt, so hinterbleibt ein schwach gelblich gefärbter, intensiv und re schmeckender Sirup, welcher FEHLINGS Lösung höchst energisch reduzie Brom schwerer angegriffen wird als Dextrose, mit Salzsäure erwärm Huminsubstanz abscheidet, mit Alkalien bald gelbbraune Farbe annimm überhaupt die wichtigsten Charaktere von Zuckerarten zeigt.

Der auf das sechs- bis achtfache Volum verdünnte Sirup komm etwas frischer Bierhefe versetzt bald in lebhafte Gärung.

TOLLENS und WIGAND[2] kamen bei der Einwirkung von Kalk Gemisch von Formaldehyd und Acetaldehyd zum Penta-Erythrit, vierwertigen synthetischen Alkohol.

Magnesiumchlorid.

MAZZARA[3] erhielt Propyl-m-kresol $C_6H_3 \begin{cases} C_3H_7 \\ CH_3 \\ OH \end{cases}$ durch Erhitzen v m-Kresol, 7 g Propylalkohol und 25 g wasserfreiem Magnesiumchl

[1] *B.* 22. 475. — [2] *Ann.* 265. 317. — [3] *J. B.* 1882. 710.

[..]rohr auf 200—210° während 8—10 Stunden. Das zuerst mit salz[..]tigem Wasser gewaschene Produkt wurde durch fraktionierte Destillation [..]. Das Destillat gab an verdünnte Kalilauge den neuen Körper als [..]ab, während etwas gleichzeitig gebildeter Propylester $C_6H_3{<}\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\\O.C_3H_7\end{matrix}$ blieb, und so vom Hauptprodukt getrennt wurde. Das Verfahren auch zur Darstellung anderer homologer Phenole gedient.

Kupfer.

[..]pfer vermag namentlich durch Herausnahme von Schwefel sowie auch [..]ogene aus Verbindungen den Zusammentritt der Reste zu veranlassen. [..]rwendet es in fein verteiltem Zustande; wahrscheinlich wird sich das [..]TTERMANN (Seite 359) dargestellte, nachdem es im Wasserstoff- oder [..]asstrom getrocknet ist, besonders brauchbar erweisen.

[..]t feinverteiltem Kupfer hat BERTHELOT[1] die schon erwähnte berühmte [..]e des Methans aus anorganischem Material, nämlich aus Schwefel[..]off und Schwefelwasserstoff, indem er diese zusammen über das [..]e Metall leitete, ausgeführt.

$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S.$$

[..][2] erhitzte ein inniges Gemenge von 1 Teil Thio-β-Dinaphtylamin mit [..] unmittelbar vorher im Gasstrom schwach geglühten Kupferpulvers Retorte unter Durchleiten von Kohlensäure. Sehr bald trat Schwärzung [..]alls ein, und schliefslich destillierte β-Dinaphtylkarbazol in einer Aus[..]on etwa 50% über.

$$C_{10}H_6{<}{}^{NH}_{S}{>}C_{10}H_6 + Cu = C_{10}H_6{-}\underset{NH}{\diagdown\ \diagup}{-}C_{10}H_6 + CuS.$$

[..]E[3] führte β-Jodpropionsäure durch Erhitzen mit feinverteiltem Kupfer [..]

$$2CH_2J{-}CH_2{-}COOH + 2Cu = \begin{matrix}CH_2{-}CH_2{-}COOH\\|\\CH_2{-}CH_2{-}COOH\end{matrix} + 2CuJ$$

[..]insäure über.

[..] aber GILL[4] mit Hilfe von feinverteiltem Kupfer Chlorbenzalchlorid [..]lorstilben überführen wollte, war die Ausbeute so schlecht, dafs er [..]h einem besser wirkenden Metall umsah. Er fand dieses im Silber; [..]shalb dort.

Kupferchlorür.

[..] den Aluminiumchloridsynthesen fanden wir jene glänzende Erweiterung [..]n nach GATTERMANN, die durch gleichzeitige Anwendung von Kupfer-

[..]m. *Ch. Ph.* 3. 53. 69. — [2] *B.* 19. 2243. — [3] *J. Ch.* 1. 157.
[4] 26. 651.

chlorür erreicht wird. Sie gestattet also z. B. die Wirkung des nicht
fähigen Ameisensäurechlorids zu erreichen, indem man in des Kupfe
Gegenwart Kohlenoxydgas und salzsaures Gas durch das Reaktionsgemis

$$CO + HCl \text{ in ihrer Wirksamkeit gleich } H{-}COCl.$$

Dieses führte ihn dann weiter zu einer direkten Synthese aro
Aldehyde, wie wir gesehen haben. Wir haben an jener Stelle die
Arbeitens, wie sie in einem Patent niedergelegt ist, wiedergegeben
lassen wir auch eine der wissenschaftlichen Litteratur entnomm
schreibung der Arbeitsmethode folgen. Die Idee Kupferchlorür als
sationsmittel für Körper, die in seiner Gegenwart nur in statu
existenzfähig sein können, auf diesem Wege an Reaktionen teilne
lassen, kann vielleicht noch sehr merkwürdige Erweiterungen nach
schiedensten Richtungen hin erfahren. Man braucht sich ja durch
auf Kupferchlorür zu beschränken. Haben wir doch eben beim Kupf
gesehen, daſs man für pyrogene Versuche z. B. Methan in statu nas
Verfügung haben kann.

Um p-Tolylaldehyd aus Toluol darzustellen, leiten GATTERMA
KOCH[1] in eine Mischung von 30 g Toluol, 45 g fein pulverisierte
dargestelltem Aluminiumchlorid und 4 g reinem Kupferchlorür b
Temperatur von 20—25° unter gutem Umrühren einen Strom von
oxyd und Salzsäure durch ein Gabelrohr ein. Sie entnehmen das
oxyd einem zehn Liter fassenden Gasometer, dessen Inhalt im La

$$C_6H_6 + Cl.HCO = C_6H_5.CHO + HCl$$

ca. 3 Stunden durch das Reaktionsgemisch geschickt wird, wobei ca.
Kohlenoxyd absorbiert werden. Das entweichende Gas wird in einem
Gasometer aufgefangen und nochmals im Laufe von ca. 3 Stunden
das Reaktionsgemisch geleitet, wobei noch ca. 1—2 Liter aufge
werden. Den Salzsäurestrom entwickeln sie aus einem KIPPschen A
der mit geschmolzenem Salmiak und konzentrierter Schwefelsäure b
ist, und regulieren ihn so, daſs er etwa die Hälfte der Intensität des
oxydstromes besitzt. Siehe aber Seite 377. Die Reaktion führt man
mäſsig in einer weithalsigen Fleischextraktbüchse aus, welche mit ein
fach durchbohrten Korke versehen ist. Durch die mittlere Bohrung
der Rührer (Schaufelrad aus Glas), während in den seitlichen Öffnung
leitungs- und Ableitungsrohr sich befinden. Das zähflüssige dunkle Re
produkt wird hernach in einem geräumigen Kolben auf zerkleinertes
gossen, wobei unter lebhafter Wärmeentwickelung die Aluminium
doppelverbindungen zersetzt werden und eine leichtbewegliche Ölschi
abscheidet. Darauf treibt man den entstandenen Aldehyd sowie unver
Toluol mit Wasserdämpfen über. Im Destillationskolben darf bei
leiteter Reaktion nur eine sehr kleine Menge eines harzigen Zers
produktes zurückbleiben. Das Destillat — Öl und wässerige Flüssig
wird hierauf längere Zeit mit Natriumbisulfit geschüttelt und das ung
bliebene Toluol (ca. 8 g) im Scheidetrichter von der wässerigen Fl
getrennt. Sollte sich die Bisulfitverbindung des Aldehyds in fest

[1] *B.* 30. 1622.

...en, so fügt man so lange Wasser hinzu, bis sie gelöst ist. Die ...ltrierte wässerige Lösung wird dann so lange mit entwässerter Soda ..., bis sie deutlich alkalisch reagiert, worauf man den reinen Aldehyd ... mit Wasserdampf übertreibt. Man nimmt ihn schliefslich mit Äther ...d gewinnt so nach dem Verdampfen des letzteren ca. 20—22 g voll... reinen Tolylaldehyd, welcher sich als die Paraverbindung erweist, ... der Oxydation ausschliefslich p-Toluylsäure erhalten wird.

Natrium.

...anche Kondensationen, die mit trockenem Natriumäthylat (siehe weiter-...führbar sind, können mit noch besserem Erfolge durch metallisches ...a[1] bewirkt werden. So kommt man auf diesem Wege vom Aceton ...sigester ausgehend

$$...O.C_2H_5 + CH_3.CO.CH_3 + Na = CH_3.CO.CHNa.CO.CH_3 + C_2H_5.OH + H$$

...er Art zum Acetylaceton.

...in Gemenge von 1 Mol. Aceton und 3—4 Mol. Essigester wird gut ...t und darauf die dem Aceton äquivalente Menge von Natrium in Form ...einem Draht zugefügt. Diese Mischung wird zunächst in der Kälte ...ann bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis der gröfste Teil ...atriums verschwunden ist. Zur Vollendung der Reaktion wird noch ...Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach beendigter Reaktion fügt ...Eiswasser hinzu, und trennt die alkalische wässerige Lösung von dem ...wimmenden Essigester. Die Isolierung des Acetylacetons kann leicht ... das Kupfersalz des Diketons bewirkt werden (siehe bei den Kupfer-... Seite 471).

...Weit genauere Angaben über die Darstellung des Acetylacetons auf ... Wege hat aber CLAISEN[2] gemacht. Zur Darstellung von 1,3 Dike-... dient ihm Natrium in folgender Weise. Je 100 g Natrium werden in ... abgewogen und als Draht oder dünnes Band in einen 4—5 Liter ...den Kolben gepresst, in welchen man vorher, um die Oxydation des ... zu verhindern, etwa 30—50 ccm trockenen Äther eingefüllt hat. Der ... wird mit einem Rückflufskühler verbunden, gut gekühlt und mit 900 ccm ...ester beschickt, der vorher bereits gekühlt war, und möglichst alkohol-...sein soll. Unter fortdauernder Abkühlung mit einem Kältegemisch giebt ... nach und nach 314 ccm Aceton hinzu, indem man nach jedem Zusatz ...umschüttelt und mit dem Zugeben von neuem Aceton wartet, bis die ...lich heftige Einwirkung vorüber ist.

$$...-COO.C_2H_5 + CH_3-CO-CH_3 = CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3 + C_2H_5.OH.$$

...Zu langsames Zufügen ist nicht vorteilhaft, weil sonst das Natrium Zeit ...t, eine nicht unbeträchtliche Menge des Essigesters in Natriumacetessig-...r zu verwandeln. Nach beendigtem Eintragen wird der Kolben noch ... Zeit in Eiswasser und dann 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur ... gelassen. Durch Zufügen von $1^1/_2$ Liter Eiswasser löst man hierauf

[1] *D. R.-P.* 49542. — [2] *Ann.* 277. 169.

das Natriumacetylaceton auf, trennt die gelbe wässerige Schicht vo
aufschwimmenden Essigester, und säuert sofort eben mit Essigsäure an,
man das Diketon zur Reinigung ins Kupfersalz überführt, worüber
Nähere also bei den Kupfersalzen finden.

Folgender Art kommt man mittels Natrium zum Zimtsäureeste
erst die Zimtsäure darzustellen.[1] Man fügt zu alkoholfreiem E
(etwa 5—6 Mol.), der in Eiswasser gekühlt wird, 1 Atom feingesch
Natrium. Alsdann läfst man Benzaldehyd allmählich hinzufliefsen,
dafs die Reaktion nie zu lebhaft wird.

$$C_6H_5-CHO + CH_3-COO.C_2H_5 = C_6H_5-CH=CH-COO.C_2H_5 + H_2O.$$

Durch Verdünnen mit Wasser scheidet man den Ester ab, den
mit Chlorcalcium trocknet und rektifiziert.

Im allgemeinen verfährt man somit etwa derart, dafs man die
Ausgangsmaterialien mit trockenem Äther, Benzol, Toluol übergiefst
das $1^1/_2$fache der berechneten Menge Natrium in sauberen dünnen Sc
einträgt. Man arbeitet am Rückflufskühler und kühlt den Kolben
während des Eintragens. Wegen der Heftigkeit, mit der die Reaktion
beim nachherigen Anwärmen vor sich geht, ist es besser, sie sich
längeres Stehen in der Kälte vollziehen zu lassen. Die Ausbeuten
dann 50—75 % der theoretisch möglichen Menge.

Für Kondensationszwecke zuerst, und zwar zur Reaktion auf halo
sierte Körper hat WÜRTZ[2] das Natrium verwendet, indem er mit seiner
vom Isobutyljodid zum Diisobutyl

$$2\,\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-CH_2J + 2\,Na = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-CH_2-CH_2-CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + 2\,NaJ$$

kam. Kalium vermag wegen allzu heftiger Einwirkung das Natrium
nicht zu vertreten. Allgemeine Bedeutung erlangte diese Synthese aber
durch FITTIG,[3] welcher auf diesem Wege verschiedene Reste aneinander
und so z. B. die Homologen des Benzols aufbaute.

$$C_6H_5J + JCH_3 + Na_2 = C_6H_5-CH_3 + 2\,NaJ.$$

Als er und TOLLENS[4] Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol
Jodmethyl, welches sie der geringeren Flüchtigkeit halber dem Brom
vorzogen, einwirken liefsen, waren die Resultate wenig erfreuliche. Nach
sie aber das Gemisch mit trockenem alkoholfreiem Äther, und zwar
gleichen Teilen verdünnt hatten, wirkte das Natrium weit lebhafter ein,
der freiwilligen Erwärmung halber wurde das Gefäfs in kaltes Wasser
stellt. Nach mehreren Stunden destillierten sie ab. Das Destillat e
kein Benzol, und nur äufserst geringe Mengen von Diphenyl. Durch Fra
nieren erhielten sie sodann das reine Toluol. In gleicher Weise stellten
Äthylbenzol und Amylbenzol dar.

Diese Synthese läfst sich durchführen, gleichgültig ob sich das Ha
im Kern oder in der Seitenkette befindet.

[1] *D. R.-P.* 53671. — [2] *Ann.* 96. 365. — [3] *Ann.* 149. 342.
[4] *Ann.* 131. 305.

Natriumamalgam.

...rtz[1] bediente sich auch des Natriumamalgams und zwar speziell ...these von Karbonsäureestern. Er erhitzte z. B. 90 g Brombenzol mit ...lorkohlensäureester und 3,5 kg 1 prozentigen Amalgams mehrere Tage ... Rückflufskühler im Kochsalzbade auf 110°. Nach dieser Zeit gofs ... Quecksilber von der festgewordenen Salzmasse ab, extrahierte diese ...er und erhielt aus diesem durch fraktionierte Destillation nach der ...ung

$$C_6H_5Br + CO<^{O.C_2H_5}_{Cl} + Na_2 = C_6H_5-COO-C_2H_5 + NaBr + NaCl$$

...säureester.

...ampferaldehyd[2] erhält man am besten, wenn man Natrium (1 Atom) ... in einer Lösung von Kampfer (1 Mol.) in Toluol durch Erwärmen ... und dann unter Abkühlung 1 Mol. Ameisensäureester zufügt. Nach ... Stehen wird in Eiswasser gegossen und die alkoholische Lösung, ...den Kampferaldehyd jetzt in Form seines Natriumsalzes enthält, von ...schwimmenden Toluol getrennt. Die alkalische Lösung der salzartigen ...ung wird mit Essigsäure angesäuert und der ölig ausgeschiedene ...d mit Äther aufgenommen, aus dem er krystallisiert.

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\|\\CO\end{matrix} + H-COO.C_2H_5 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH-CHO\\|\\CO\end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Natriumacetat.

...ite 581 wiesen wir bereits darauf hin, dafs Natriumacetat vielen zu ...sierenden Mischungen, bei denen die Kuppelung der Ausgangsmaterialien ... Austritt von Salzsäure vor sich geht, nur zu dem Zweck zugesetzt wird, ... die Stelle der Mineralsäure in das Gemisch die schwächere Essigsäure ...gen. Nachdem wir hier noch zwei solche Fälle kennen gelernt haben, ... wir es dann auch in seiner Wirkung als Kondensationsmittel an sich ...hten. Man vermag z. B. in seiner Gegenwart Chlordinitrobenzol (1:2:4) ...amidophenol (1:2:4) zu einem Oxyamidodinitrodiphenylamin zu kon...ren

$$C_6H_3\begin{matrix}Cl\ (1)\\NO_2\ (2)\\NO_2\ (4)\end{matrix} + C_6H_3\begin{matrix}OH\ (1)\\NH_2\ (2)\\NH_2\ (4)\end{matrix} = C_6H_3\begin{matrix}-NH-\\NO_2\quad HO\\NO_2\quad H_2N\end{matrix}C_6H_3 + HCl.$$

... wird eine Lösung von 25 kg Chlordinitrobenzol[3] in Alkohol mit 20 kg ...rem Diamidophenol und 50 kg krystallisiertem Natriumacetat versetzt ...inige Stunden am Rückflufskühler in leichtem Sieden erhalten. Man ...rt heifs vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und läfst abkühlen, wobei ...as Kondensationsprodukt krystallinisch abscheidet.

...setzt man Chlordinitrobenzol mit Nitro-p-Phenylendiamin um, indem man 31 Teile ($^1/_5$ Mol.) des letzteren in 240 Teilen Alkohol löst, und dazu

---

[1] *Ann. Suppl.* 7. 125. — [2] *D. R.-P.* 49165 und 49542. — [3] *D. R.-P.* 107971.

44 Teile des ersteren in 150 Teilen Alkohol gelöst, sowie 20 Teile [Natrium-]
acetat und 40 Teile Wasser giebt, und zum Sieden erhitzt, so erstarrt nach
einiger Zeit die ganze Masse.

$$C_6H_3(Cl)(NO_2)_2 + C_6H_3(NH_2)_2(NO_2) = (NO_2)_2C_6H_3-NH-C_6H_2(NO_2)(NH_2) + HCl.$$

Doch erhitzt man zur Vollendung der Reaktion noch eine halbe [Stunde,]
worauf man nach dem Erkalten das gebildete Trinitro-p-amidodiphenyl-
amin[1] absaugt.

Wasserfreies Natriumacetat, welches zu Kondensationen Verwendung
finden soll, erhält man durch Schmelzen des wasserhaltigen in einer [Eisen-]
oder Nickelschale. Zuerst entweicht das Wasser, wobei allmählich der [Rück-]
stand ganz dick wird, der schliefslich zu einer klaren Flüssigkeit von [wasser-]
freiem Natriumacetat zusammenschmilzt, den man nach dem Erstarren [pulvert.]
Das wasserfreie Natriumacetat kann als solches zu Kondensationen Verwendung
finden, die aber bis jetzt kein grofses Interesse bieten. Seinen bisher [un-]
übertroffenen Wert hat es in Form der „PERKINschen Synthese", bei [der es]
jedoch manchmal besser durch Kaliumacetat zu ersetzen sein mag.

Betrachten wir einige Anwendungen von ihm als Kondensationsmittel [bei]
Zugabe eines Säureanhydrids.

GRÄBE und GUYE[2] mischten 10 Teile Phtalid, 17—20 Teile Phtalsäure-
anhydrid und 5 Teile Natriumacetat und erhitzten 10 Stunden auf 260—[270°.]
Die Schmelze hinterliefs nach dem Auskochen mit Wasser und wenig A[lkohol]
krystallinisches Diphtalyl in einer Ausbeute von 55 %.

$$C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>O + O<^{OC}_{OC}>H_4C_6 = C_6H_4<^{C=}_{OC}>O\ O<^{=C}_{OC}>H_4C_6 + H_2O$$

RUHEMANN[3] schmolz Paratolylessigsäure mit der $1^1/_2$ fachen Menge [Phtal-]
säureanhydrid und $^1/_{50}$ Gewichtsteil Natriumacetat in einem Kölbchen [zu-]
sammen. An der Stärke der aus diesem entweichenden Kohlensäure u[nd des]
Wasserdampfes konnte er den Verlauf der Reaktion verfolgen: es hat [sich]
p-Xylalphtalid gebildet,

$$C_8H_4O_3 + C_9H_{10}O_2 = C_{16}H_{12}O_2 + CO_2 + H_2O.$$

Ausbeute 75 % der Theorie.

GABRIELS[4] Versuche hinsichtlich der Kondensation zwischen Pht[alsäure-]
anhydrid und Acetessigester mit Natriumacetat ergaben, dafs bei Einw[irkung]
dieser Körper aufeinander sich sehr komplizierte Derivate bilden.

Wir gehen nunmehr zur PERKINschen Synthese über. Diese be[ruht auf]
der Einwirkung von Fettsäureanhydriden auf Aldehyde der aromatischen

[1] *D. R.-P.* 110360. — [2] *Ann.* 233. 241. — [3] *B.* 24. 3965.
[4] *B.* 17. 1389.

...nwart des entsprechenden Natriumsalzes, als welches besonders viel ...acetat dient.

...ach PERKIN[1] erhält man Zimtsäure beim Erhitzen von Benzaldehyd ...e), Natriumacetat (1 Teil) und Essigsäureanhydrid (3 Teile). Nach ...nn und HERZFELD[2] werden 3 Teile Benzaldehyd, 3 Teile gepulvertes ...macetat und 10 Teile Essigsäureanhydrid in einem mit Luftkühlrohr ...enen Kolben 8 Stunden im Sieden erhalten. Aus der erkalteten Masse ...t sich beim Digerieren mit Wasser ein schweres, allmählich fest ...des Öl aus, welches in Äther gelöst wird.

...er ätherischen Lösung entzieht man durch Schütteln mit Natrium...lösung etwaigen Benzaldehyd, mit Natriumkarbonatlösung die Zimtsäure. ... Ansäuern mit Salzsäure fällt diese alsdann aus der Lösung des zimt...n Natriums aus:

$$C_6H_5-C{<}^{H}_{O} + \begin{matrix}CH_3-CO\\CH_3-CO\end{matrix}{>}O = C_6H_5-CH{=}CH-COOH + CH_3-COOH.$$

Über die Theorie des Verfahrens gehen die Meinungen auseinander. ...ach FITTIG[3] verbinden sich erst der Aldehyd und das Natriumsalz, ...f das Essigsäureanhydrid wasserentziehend wirkt, wie folgende Glei...gen wiedergeben:

$$C_6H_5-C{<}^{H}_{O} + CH_3-COONa = C_6H_5-CH.OH-CH_2-COONa$$

$$C_6H_5-CH.OH-CH_2-COONa = C_6H_5-CH{=}CH-COONa + H_2O.$$

Mittels der PERKINschen Synthese erhält man Kumarin[4] (Kumarsäure...rid) durch Kochen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und ...macetat.

$$C_6H_4{<}^{OH}_{CHO} + \begin{matrix}CH_3-CO\\CH_3-CO\end{matrix}{>}O = C_6H_4{<}^{O-CO}_{CH{=}CH} + CH_3-COOH + H_2O.$$

Nimmt man an Stelle von o-Oxybenzaldehyd den p-Oxybenzaldehyd, so ...man statt zum Parakumarsäureanhydrid zur Parakumarsäure kommen; ...nur Orthoverbindungen liefern doch derartige innere Anhydride.

$$HO-C_6H_4-CHO + \begin{matrix}CH_3-CO\\CH_3-CO\end{matrix}{>}O$$

$$= HO-C_6H_4-CH{=}CH-COOH + CH_3-COOH.$$

Diese Kondensation bewirkten TIEMANN und HERZFELD[5] in der Weise, ... 8 Teile des Natriumsalzes des Paraoxybenzaldehyds mit 5 Teilen ent...wertem essigsaurem Natrium und 20 Teilen Essigsäureanhydrid einige

[1] *J. B.* 1877. 789. — [2] *B.* 10. 68. — [3] *B.* 14. 1826. — [4] *B.* 8. 1599.
[5] *B.* 10. 65.

Stunden am Rückflufskühler erwärmt wurden. Durch Behandeln mit
gelangten sie zur Acetylparakumarsäure, die durch Erwärmen mit
zersetzt wurde. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich alsdann die
kumarsäure aus. Diese synthetische Darstellung wiederholte Eig
fand, dafs die Ausbeute dabei 25 % des angewandten Paraoxybenz
betrug. Eine viel beträchtlichere Menge, nämlich 70 % des ange
Aldehyds erhielt er durch zwölfstündiges Erhitzen von 5 Teilen Para
aldehyd mit 8 Teilen entwässertem essigsaurem Natrium und 10 Teilen
säureanhydrid in einem Einschlufsrohr auf 175°. Der ganze Rohrinhalt
alsdann einige Zeit mit Kalilauge gekocht und die Parakumarsäure
Salzsäure abgeschieden. Vom beigemengten Aldehyd wurde sie durch
in Äther und Ausschütteln mit einer wässerigen Natriumbisulfitlösung
Eine Ausbeute von 52 % des Paraoxybenzaldehyds wurde durch 24 st
Erhitzen obigen Gemenges im Paraffinbade auf 120—130° erhalten.
seinen Erfahrungen ist somit die Kondensation im geschlossenen Rohr
zuziehen.

Auch KRÖBER[2] kam so zur o-Methylzimtsäure, dafs er 5 Teile o-T
aldehyd mit 6 Teilen frisch geschmolzenem Natriumacetat und 12 T
Essigsäureanhydrid im Einschlufsrohr ca. 5 Stunden lang auf 145—
erhitzte; nach dem Erkalten gofs er den Röhreninhalt in mit Schwef
angesäuertes Wasser, extrahierte mit Äther und trennte im Scheidetr
Auf Zusatz verdünnter Natronlauge fällt das Natriumsalz der Säure als w
Pulver, welches auf einem Filter gesammelt wird. Aus der wäss
Lösung des o-methylzimtsauren Natriums scheidet dann Salzsäure die o-M
zimtsäure ab.

Man kann somit durch entsprechende Wahl des Aldehyds zu den
schiedensten Säuren mit doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen gelangen.
erhielt SEELIG,[3] als er an Stelle von Benzaldehyd Trichlorbenzaldehyd ben
die Trichlorzimtsäure. Auch können an Stelle des Essigsäureanhydrids
des Natriumacetats Homologe, wie Propionsäureanhydrid u. s. w. treten.

Die Ausbeuten der PERKINschen Synthese pflegen beim Arbeiten
offenen Gefäfsen meist zwischen 40 und 50 % zu betragen, sinken aber
deutend, wenn die Ausgangsmaterialien an und für sich zu Nebenreaktionen n

Erwähnt sei die Beobachtung PLÖCHLS und WOLFRUMS,[4] die äquiv
Mengen Hippursäure und Salicylaldehyd mit der dreifachen Menge Essig
anhydrid unter Zusatz von dem halben Gewicht des Salicylaldehyds
Natriumacetat im Wasserbade erhitzten. Es findet nur Kondensation zwi
Aldehyd und Hippursäure statt, ohne dafs eine Spur von Zimtsäure b
Kumarin entsteht, deren Bildung unter den gegebenen Bedingungen eig
erwartet werden kann; diese einfache Addition mufs danach in diesem F
ungleich leichter erfolgen, als die PERKINsche Reaktion.

EDELEANO und BUDISTHEANO[5] haben die PERKINsche Synthese mit
alten Beobachtung von BERTAGNINI,[6] nach der Acetylchlorid und Benzald
Zimtsäure liefern,

$$C_6H_5-CHO + CH_3-COCl = C_6H_5-CH{=}CH-COOH + HCl$$

[1] *B.* 20. 2559. — [2] *B.* 23. 1029. — [3] *Ann.* 237. 151. — [4] *B.* 18. 1183.
[5] *B. Par.* 3. 3. 191. — [6] *Ann.* 100. 126.

iert und gefunden, daſs man zur Zimtsäure kommt, wenn man 1 Mol. hyd, 1 Mol. Acetylchlorid und 3 Mol. Natriumacetat unter Rückfluſs den kocht. Die Ausbeute soll fast quantitativ sein. Falls dies richtig, ist vielleicht das infolge der Einwirkung der beiden letzten Reagentien der sozusagen in statu nascendi vorhandene Essigsäureanhydrid das rs günstige Ergebnis.
merkt sei, daſs die Synthese BERTAGNINIS, wenn man sie auf Homo- r Isologe überträgt, bald versagt, bald ganz schlechte Ausbeuten giebt.

uch zu inneren Kondensationen ist das Natriumacetat, und zwar in gelöst, verwendbar, indem LIEBEN[1] durch 36 stündiges Erhizen von Acetaldehyd und 10 ccm 28 prozentiger Natriumacetatlösung auf 95 0° 37% der theoretischen Ausbeute an Krotonaldehyd CH_3—CH= CHO erhielt.

Natriumäthylat.

Von CLAISEN[2] rührt die Verwendung des festen Natriumäthylats als nsationsmittel her, mit welchem geradezu überraschende Erfolge erzielt können. Wir finden uns hier wieder an unsere Äuſserungen über äthylamin erinnert. Dem Ausgangsgliede der Reihe der Natronlauge Natriumäthylat, in welchem ihr Wasserstoffatom durch Äthyl ersetzt weitem überlegen. Weiter wird man auch hier durch Variieren der este die kondensierende Wirkung abtönen können. Manchmal mag mmethylat oder mag Natriumpropylat u. s. w. noch brauchbarer sein. CLAISENS Versuche bezweckten von vornherein Radikale organischer , wie Acetyl oder Benzoyl, in die Ketone einzuführen und so, zunächst Vertretung nur eines Wasserstoffatoms durch den betreffenden Säure- n Diketonen von der allgemeinen Formel: $R.CO.CH_2.CO.R$ zu ge- Wenn auch einzelne solche Körper, wie das Acetylaceton, Benzoyl- Benzoylacetophenon u. s. w. schon auf anderen Wegen dargestellt so war er doch immer aufs neue wieder zu seinen Versuchen zurück- t, einmal weil die direkte Einführung von Säureradikalen in die Ketone an sich ein gewisses theoretisches Interesse bot, und dann auch, weil artiges Verfahren die Darstellung zahlreicher Körper gestatten muſste, uf den anderen Wegen nicht zu erhalten waren. Auch war es sehr heinlich, daſs sich ein solches Verfahren auf die Aldehyde ausdehnen ur Darstellung von Ketoaldehyden, wie beispielsweise des damals noch annten Benzoylaldehyds $C_6H_5.CO.CH_2.COH$, verwenden lassen würde. Nach manchen Miſserfolgen ist es ihm schlieſslich gelungen, in der rkung alkoholfreien Natriumäthylats auf Gemische von Ketonen mit estern einen Weg zur Darstellung solcher Verbindungen aufzufinden.
Es ist zweckmäſsig,[3] möglichst frisch bereitetes Natriumäthylat anzu- n, welches gleich nach der Darstellung in einem heiſsen Eisenmörser mpft und rasch durch ein feines Sieb geschlagen wird.
Nach FLEISCHHAUER[4] ist es nur, so lange es noch weiſs ist, zu ver-

---

M. Ch. 13. 519. — [2] *B.* 20. 655. (1888). — [3] *B.* 22. 1010.
J. pr. Ch. 2. 47. 376.

wenden. Durch Stehen gelb gewordenes Material ist für Konden
völlig unbrauchbar.

Das Natriumäthylat läſst sich auſser in zugeschmolzenen Gl
schlecht aufbewahren, es scheint nicht nur Feuchtigkeit, sondern auch
stoff zu absorbieren. Wie HEMMELMAYR[1] gezeigt hat, bildet sich dab
saures Natrium.

Zur Darstellung des alkoholfreien bei 200° im Wasserstoffst
trockneten Produktes sind nach CLAISEN, falls es sich um gröſsere
handelt, Glasgefäſse wenig geeignet, da sie häufig springen und an
gleichmäſsiges Erhitzen der nach dem Abdestillieren des Alkohols
bleibenden porösen und die Wärme schlecht leitenden Masse gestatt
bediente sich mit Vorteil eines Kupfercylinders der hier skizzierte
welcher einige Liter faſst, in ein entsprechend geformtes Ölbad ei
und darin erhizt wird. Derselbe kann durch
zwischenlage und Schrauben mit einem Deckel
bunden werden, an welchem einerseits ein R
Eingieſsen der Natriumäthylatlösung und nach
Überleiten des Wasserstoffs, andererseits ein
rohr für den abdestillierenden Alkohol angel
Das Auflösen des Natriums geschieht in einem
Apparate, einem mit Rückfluſskühler versehen
ben, in welchen auch der aus dem Kupfer
abdestillierende Alkohol immer wieder zurück
und zur Auflösung neuen Natriums verwan
Diese letztere Lösung wird wieder in den
apparat gegeben u. s. w., bis er ganz mit tr
Natriumäthylat gefüllt ist. Auf diesem Weg
man unter Anwendung von verhältnismäſsig
Alkohol in wenigen Tagen mehrere Kilo des alkoholfreien Produ
winnen.

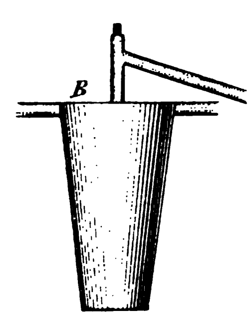


Fig. 112. Kupfercylinder zur Darstellung von trockenem Natriumalkoholat.

Kleine Mengen davon wird man jetzt vielleicht besser nach dem
von BRÜHL und BILTZ[2] angegebenen Verfahren bereiten. Man lä
ihnen den Alkohol (Methyl- oder Äthylalkohol) in Toluol oder Xyl
allmählich die theoretische Menge Natrium, oder vielleicht auch der f
Kalium-Natriumlegierung, zu und erhitzt am Rückfluſskühler, der mi
Natronkalkrohr verschlossen ist, im Ölbade. Da die Alkoholate
Benzolkohlenwasserstoffen unlöslich sind, findet eine erst beim Schütt
fallende Umhüllung der Metallkugeln mit ihnen und infolgedessen e
langsame Aufzehrung dieser statt, so daſs das Erhitzen lange fo
werden muſs. Schlieſslich erhält man aber die alkoholfreien N
verbindungen als schneeweiſse gelatinöse Massen, die im ursprünglich
dünnungsmittel suspendiert sind.

Wie wir im folgenden sehen werden, gelingen glücklicherweise a
Kondensationen mit einer Lösung von Natrium in Alkohol, was das
zu einem weit bequemeren macht, weil dadurch die Darstellung d
Alkoholats fortfällt.

[1] *M. Ch.* 12. 115. — [2] *B.* 24. 649.

b man sich der festen Verbindung oder besser einer Lösung von malkoholat bedient, wird man aus den zahlreichen auf dieses Konden-verfahren bezüglichen sich hier anschließsenden Mitteilungen häufig für suche von vornherein zu beurteilen vermögen.

Was man sehr bald nach dem Auffinden des Verfahrens auf diesem kondensierte, ersehen wir aus folgenden Mitteilungen eines Patentes. Einwirkung eines Säureesters auf einen anderen, der an dem der äthylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom noch vertretbaren Wasser-t, entstehen in Gegenwart von Natriumäthylat in beträchtlicher Menge säureester bezw. deren Natriumverbindungen. So bildet sich bei Ein-ng von Natriumäthylat auf ein Gemenge von Benzoeester und Essig-Natriumbenzoylessigester,

$$—COO.C_2H_5 + CH_3—COO.C_2H_5 + NaO.C_2H_5 = C_6H_5—CO—CHNa—COO.C_2H_5 + 2C_2H_5.OH,$$

elchem durch Zusatz von Essigsäure der Benzoylessigester selbst abge-den werden kann.

Weiter entstehen durch Einwirkung von Säureestern auf Ketone unter gleichen Bedingungen Ketoketone, oder durch Einwirkung von Kohlen-estern Ketonsäureester. So erhält man aus Benzoesäureester und Aceton ylaceton,

$$—COO.C_2H_5 + CH_3—CO—CH_3 = C_6H_5—CO—CH_2—CO—CH_3 + C_2H_5.OH,$$

aus Benzoeester und Acetophenon Benzoylacetophenon,

$$—COO.C_2H_5 + CH_3—CO—C_6H_5 = C_6H_5—CO—CH_2—CO—C_6H_5 + C_2H_5.OH,$$

aus Kohlensäureester und Acetophenon Benzoylessigester.

$$H_5—CO—CH_3 + CO.(O.C_2H_5)_2 = C_6H_5—CO—CH_2—COO.C_2H_5 + C_2H_5.OH.$$

Ebenso gehören die Ester der Oxalsäure, der Ameisensäure, der Essig- und ihrer Homologen zu den Säureestern, deren Säureradikale sich bei nwart von Natriumalkoholat in andere Säureester und Ketone einführen n. So liefert Oxalester mit Essigester den Oxalessigester.[1]

$$\begin{matrix} .C_2H_5 \\ \\ .C_2H_5 \end{matrix} + CH_3—COO.C_2H_5 + NaO.C_2H_5 = \begin{matrix} CO—CHNa—COO.C_2H_5 \\ | \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} + 2C_2H_5.OH.$$

Zur Darstellung solcher Körper[2] soll man ganz allgemein folgender Art ihren. 1 Mol. Natriumäthylat wird z. B. mit 1 Mol. Benzoeester auf dem serbade 1—2 Stunden erwärmt, der entstandene Brei mit 2 Mol. Essig-r gut durchgemengt und das Ganze 1—2 Tage auf dem Wasserbade er-nt. Alsdann wird 1 Mol. Eisessig und danach Wasser zugefügt. Das schiedene Öl wird, nachdem es mit Sodalösung gewaschen und mit umkarbonat getrocknet worden ist, im Vakuum rektifiziert, wobei zunächst essigester und unveränderter Benzoeester, nachher reiner Benzoylessig-r überdestilliert. Er ist mit dem von Baeyer und Perkin[3] aus Phenyl-piolsäureester dargestellten Produkt identisch.

---

[1] *B.* 19. 3225. — [2] *D. R.-P.* 40747. — [3] *B.* 16. 2128.

Zum Ketoketonen kommt man auch etwa so. 1 Mol. Natri
wird mit einem Gemenge von 1 Mol. Acetophenon und 1 Mol. Ben
ester gut vermischt und so einige Stunden bei gewöhnlicher T
stehen gelassen. Die entstandene gelbe krystallinische Masse, im we
aus dem Natriumsalz des Benzoylacetophenons (Dibenzoylmethans) b
wird mit kaltem Wasser ausgezogen und in die wässerige Lösung K
eingeleitet, worauf sich das Benzoylacetophenon[1] in fast reinem
abscheidet.

Auch Ketone der Fettreihe lassen sich zu derartigen Konden
verwenden, und so kommt man zum Acetylaldehyd[2] durch Kuppel
Aceton mit Ameisensäureäthylester,

$$CH_3-CO-CH_3 + H-COO.C_2H_5 = CH_3-CO-CH_2-CHO + C_2H_5.OH,$$

wenn man 1 Mol. bei 200° getrocknetes Natriumäthylat mit ein
differenten Lösungsmittel wie Äther oder Ligroin übergießt, und der
gekühlten Mischung ein Gemisch von je 1 Mol. Aceton und Ameis
äthylester zusetzt. Das Ganze erstarrt fast sofort zu einer weißen im
lichen aus dem Natriumsalz des Acetylaldehyds bestehenden Masse, di
saugt mit Ligroin oder Äther gewaschen und auf porösen Platten im V
getrocknet wird. Der freie Ketoaldehyd ist aus diesem Salz nicht i
da sich schon bei längerem Stehen der mit Essigsäure versetzten Lös
Natriumsalzes 3 Moleküle von ihm zu Triacetybenzol zusammenlagern.

$$3.CH_3-CO-CH_2-CHO$$

$$= \text{(Ring: } CO-CH_3 \text{ über } CH_2\text{; } O|HC \quad CH|O\text{; } CH_3-CO-|H_2C \quad CH_2|-CO-CH_3\text{; } CH|O) = \text{(Ring: } C_2H_3O \text{ an } C\text{; } CH \quad CH\text{; } C_2H_3O-C \quad C-C_2H_3O\text{; } CH)$$

Wir lassen nunmehr weitere Angaben folgen, wie CLAISEN nach
Methode im Laboratorium arbeitet.

Er kondensierte mit dem Mittel Säureester mit Ketonen z. B. fol
Art und erhielt nach der Gleichung[3]

$$C_6H_5-COO.C_2H_5 + CH_3-CO-C_6H_5 = C_6H_5-CO-CH_2-CO-C_6H_5 + C_2H$$

aus Benzoeester und Acetophenon Dibenzoylmethan, welches im vorangeh
auch als Benzoylacetophenon bezeichnet war. Zu dem Zwecke vermisch
Natriumäthylat mit einem Gemenge der Ausgangsmaterialien. Die an
dünnflüssige Mischung erstarrte sehr bald unter spontaner Erwärmun
einer krystallinischen Masse, die im wesentlichen aus dem Natriumsal
Benzoylacetophenons bestand. Durch Lösen in verdünnter Natronlaug
hält man eine Flüssigkeit, aus der Kohlensäure den neuen Körper
50% vom Gewicht des zur Verwendung gekommenen Acetophenons
scheidet.

---

[1] *B.* 16. 2134. — [2] *D. R.-P.* 45367. — [3] *B.* 20. 655.

Benzoylaceton,[1] $C_6H_5—CO—CH_2—CO—CH_3$, erhält er in der Weise, r alkoholfreies Natriumäthylat (1 Mol.) mit überschüssigem Essigester 2 Mol.) übergiefst, und der mit Eis gekühlten Mischung das Aceto- (1 Mol.) zufügt. Die Mischung verflüssigt sich zuerst und erstarrt n einem Brei von Benzoylacetonnatrium. Die Ausbeute an Benzoyl- beträgt 80—90 % vom Gewicht des angewandten Acetophenons. In r Weise erhält man unter Verwendung des entsprechenden Ausgangs- ials die homologen Verbindungen.

Löst man 9,2 g Natrium in 150 g Alkohol, kühlt die Lösung mit Eis, dann 48 g Acetophenon und hierauf 58,4 g Oxalester zu und schüttelt g durch, so hat sich nach 12 Stunden eine reichliche Menge des Natrium- des Benzoylbrenztraubensäureesters abgesetzt:

$$C_6H_5—CO—CH_3 + C_2H_5O—CO—COO.C_2H_5$$
$$= C_6H_5—CO—CH_2—CO—COO.C_2H_5 + C_2H_5.OH.$$

eute 18 % der Theorie.

Zu der auf anderem Wege damals noch nicht darstellbaren Verbindung Benzoylaldehyds $C_6H_5.CO.CH_2.CHO$ kam er, als er Natrium (1 Atom) r 20 fachen Menge Alkohol löste, und unter Eiskühlung Acetophenon ol.) und Ameisensäureester (1 Mol.) zugab. Nach 2—3 Tagen scheidet das Natriumsalz des Benzoylaldehyds ab. Ausbeute sehr gut.

Auf diesem Wege gelang es ihm auch, Nitrosoketone aus Gemischen Ketonen mit Salpetrigsäureestern darzustellen. Alkoholfreies Natrium- lat ist auch in diesem Falle nicht erforderlich. Löst man Natrium im 20 fachen icht Alkohol, fügt hierzu unter guter Abkühlung Acetophenon und darauf ylnitrit, und läfst diese Mischung in gut verschlossenen Gefäfsen bei recht riger Temperatur stehen, so ist sie nach 12—24 Stunden zu einem Brei rotbraunen Natriumsalzes des Nitrosoacetophenons erstarrt,

$$C_6H_5—CO—CH_3 + C_2H_5.ONa + C_5H_{11}O.NO$$
$$= C_6H_5—CO—CH=N.ONa + C_2H_5.OH + C_5H_{11}.OH,$$

dem durch Säurezugabe das freie Keton abgeschieden wird.

In der Einwirkung von Ketonen auf Bernsteinsäureester in Gegenwart Natriumalkoholat hat STOBBE[2] eine neue Synthese zur Darstellung unge- tigter Dikarbonsäuren gefunden. Ihre Ausführung gestaltet sich folgen- Art:

Gepulvertes alkoholfreies Natriumäthylat in der Menge von 2 Atomen rium wird mit absolutem Äther überschichtet. Zu dieser im Eis-Kochsalz- isch abgekühlten Flüssigkeit giefst man unter häufigem Umschütteln enweise ein Gemisch von 1 Mol. Bernsteinsäurediäthylester und 2 Mol. ton. Nachdem die ganze Masse eingetragen ist, läfst man das Reaktions- isch noch einige Stunden in der Kälte und darauf 1—2 Wochen bei öhnlicher Temperatur stehen. Es bildet sich eine hellgelbe oder braune, schlammartige Natriumverbindung, welche den gröfsten Teil der Flüssig- erfüllt. Da ein Filtrieren und Auswaschen derselben nicht gut ausführ- ist, wird direkt Wasser hinzugegeben. Die hierdurch entstehenden Flüssig-

---

[1] *B.* 20. 2178. — [2] *Ann.* 282. 283.

keitsschichten, die obere ätherische, braun oder schwarz gefärbte, [illegible] untere wässerig-alkalische werden im Scheidetrichter getrennt, und [illegible] die letztere zur Entfernung von unverändert gebliebenem Ester [illegible] mehrmals ausgeäthert worden ist, wird sie zur Zerlegung der in ihr [illegible] Natriumverbindung mit Schwefelsäure in mehreren Portionen [illegible] zersetzt, und zwar derart, daſs man eine neue Menge Säure immer [illegible] zusetzt, wenn die durch den vorherigen Zusatz entstandene ölige [illegible] durch Äther entfernt ist. Die nach dem Verdunsten des Äthers [illegible] Öle krystallisieren bald, und lassen sich so prachtvoll krystallisierende [illegible] gewinnen. Aceton und Bernsteinsäureester liefern den Teraconsäure[illegible] Dimethylitaconsäureester u. s. f.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + \begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}\begin{matrix} C-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} + H_2O.$$

Auch die Cyanidgruppe läſst sich z. B. in die Kondensationsprod[illegible] hinübernehmen. So fügt Frost[1] zu einem Gemisch von 10 g B[illegible] cyanid und 9,5 g Benzaldehyd ungefähr 5 ccm einer 20prozentigen N[illegible] alkoholatlösung. Unter starker Erwärmung erstarrte das Ganze zu Kry[illegible] von Benzalbenzylcyanid, das ist α-Phenylzimtsäurenitril, die nach dem W[illegible] mit Wasser und kaltem Alkohol aus siedendem Alkohol umkryst[illegible] wurden.

$$C_6H_5-C\!\!<\!\begin{matrix} H \\ O \end{matrix} + C_6H_5-CH_2-CN = \begin{matrix} C_6H_5-CH \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C-CN + H_2O.$$

Weiter kondensierte Carrick[2] Benzaldehyd und Cyanessigest[illegible] α-Cyanzimtsäureester,

$$C_6H_5-C\!\!<\!\begin{matrix} H \\ O \end{matrix} + H_2C\!\!<\!\begin{matrix} CN \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} = C_6H_5-CH{=}C\!\!<\!\begin{matrix} CN \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} + H_2O,$$

indem er in alkoholischer Lösung 10 g Benzaldehyd und 10 g Cya[illegible] ester mit 0,2 g Natrium einen Tag bei niedriger Temperatur stehen [illegible] Er erreichte mit kleinen Mengen eine Ausbeute von 80 % der Theori[illegible] bei Anwendung gröſserer Quantitäten sich stark verminderte. Wendet [illegible] aber äquivalente Mengen an, so erhält man den Körper überhaupt nic[illegible]

Natriumhydroxyd.

Das Natriumhydroxyd kann sowohl als festes Ätznatron wie als N[illegible] lauge Verwendung finden. Bisher überwiegt die Verwendung in le[illegible] Form bei weitem.

V. Meyer[3] kondensierte z. B. Benzylcyanid mit Jodmethyl, na[illegible] Natriumäthylat schlechte Ausbeuten gegeben hatte, durch Anwendun[illegible] festem Ätznatron. Äquivalente Mengen von Benzylcyanid und festem [illegible] natron, welches unmittelbar vorher geschmolzen und in einem heiſsen [illegible] mit heiſsem Pistill gepulvert war, wurden mit Jodmethyl versetzt und [illegible]

[1] *Ann.* 250. 157. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 45. 500. — [3] *B.* 17. 1078.

Unter Aufsieden tritt Reaktion ein, welche durch kurze Erwärmung Wasserbade vollendet wird. Im Reaktionsgemisch findet sich neben dertem Benzylcyanid das homologe Methylbenzylcyanid.

Toluidin und Nitrobenzol lassen durch Erhitzen mit Ätznatron zu einem von Methylazoxybenzol und Methylazobenzol kondensieren. Das rührt von SANDMEYER her, und im grofsen verfährt man dazu Art:

einem Kessel mit Rührwerk und Rückflufskühler werden 40 kg din[1] mit 40 kg pulverisiertem Ätznatron auf 180° erhitzt, worauf man unter Rühren 40 kg Nitrobenzol zerfliefsen läfst. $^1/_2$ Stunde nach letzten Zusatz von Nitrobenzol ist die Reaktion beendet, was sich zu erkennen giebt, dafs nur noch Toluidin und Wasser in den Kühler destillieren, das Nitrobenzol also völlig verbraucht ist. Man läfst er-, das Rührwerk aber noch bis zum Dickwerden der Masse gehen. Das ionsprodukt, eine braune Paste, besteht im wesentlichen aus einem Ge- von o-Methylazobenzol und o-Methylazoxybenzol, fein verteiltem Ätz- und etwas überschüssigem Toluidin.

$$C_6H_5.NO_2 + C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH_2} = C_6H_5.\underset{\diagdown O \diagup}{N\text{———}N}-C_6H_4-CH_3 + H_2O.$$

Die beiden erstgenannten Körper gehen durch Reduktion der rohen mit Zinkstaub und Natronlauge beide in Methylhydrazobenzol -NH—NH—C_6H_4—CH_3 über, das durch Umlagerung mit Säuren lophenyltolyl also Methylbenzidin

$$\begin{array}{l} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_3{<}^{CH_3}_{NH_2} \end{array}$$

)

JACOBSON[2] teilt mit, dafs er auf Grund dieser Vorschrift zweckmäfsig den habe im Laboratorium folgender Art zu arbeiten, wobei der Azo- r aus dem rohen Reaktionsprodukt durch überhitzten Wasserdampf ab- ben wird.

In ein ca. 100 ccm fassendes, weithalsiges Rundkölbchen giebt man sehr fein verriebenes Ätznatron und 20 g Orthotoluidin; durch den drei- durchbohrten Korkstopfen gehen ein bis fast auf den Boden des Ge- reichendes Thermometer, sowie ein Tropftrichter und ein Kühlrohr; res ist am oberen Ende mit einer kleinen Erweiterung versehen, welche möglicht, den ganzen Apparat an der Klammer eines Stativs lose auf- gen. Man erhitzt nun über einem Drahtnetz bis zum beginnenden Sieden Toluidins und läfst alsdann unter häufigem Umschütteln im Laufe von -2 Stunden 20 g Nitrobenzol in kleinen Portionen zufliefsen, wobei man Temperatur zwischen 180° und 185° hält. Nach dem Zusatz der letzten on erhält man diese Temperatur noch etwa eine Viertelstunde, ebenfalls häufigem Umschütteln. Darauf giefst man das heifse, beim Erkalten bald zähflüssig werdende Reaktionsgemisch in einen etwas gröfseren

[1] *D. R-P.* 52839. — [2] *B.* 28. 2544.

Rundkolben, spült mit möglichst wenig heifsem Wasser nach und
mit überhitztem Wasserdampf, wobei man den Rundkolben in ein
bis 140° erhitztes Ölbad bringt; der entstandene Azokörper geht
der Wasserdampfdestillation, die 6—8 Stunden dauert, als rotes Öl
man reinigt ihn, nachdem man ihn durch Digerieren mit verdünnter
säure von Toluidin befreit hat, durch fraktionierte Destillation im V
Jede Portion mit den oben angegebenen Mengen liefert etwa 18 g Roh
davon geht der Azokörper (70—75%) bei der ersten Vakuumfraktion
zwischen 178° und 185° unter 20 mm Druck über. Wir finden
eine ähnliche Kondensation von Diazokörpern mittels Natronlauge
geführt.

MATZUDAIRA stellte sich das Dibenzylanilin in folgender Weise
nahm 150 Teile Benzylchlorid und 54 Teile Anilin und mischte
30 Teilen Natronhydrat.

$$2\,C_6H_5-CH_2Cl + C_6H_5.NH_2 = \begin{matrix}C_6H_5-CH_2\\C_6H_5-CH_2\end{matrix}>N.C_6H_5 + 2\,HCl.$$

Die Mischung wurde aufs Dampfbad gesetzt, und unter
Schütteln ungefähr 3 Wochen lang erwärmt. Hin und wieder
eine Probe heraus und prüft mit überschüssiger Salzsäure und Natr
bis die grüne Färbung von Nitrosodibenzylamin, welches mit Äther
werden kann, ganz verschwindet.

Nun läfst man die Mischung erkalten und prefst den so
Kuchen ab. Er wird hierauf mit Wasserdampf behandelt, um noch
gebliebenes Benzylchlorid auszutreiben, und endlich zwei- oder drei
warmem Wasser gewaschen. Die braune Masse wird dann in heifsem Al
gelöst und das Dibenzylanilin daraus durch zwei- oder dreimaliges
krystallisieren ganz rein erhalten.

Wir kommen nunmehr zur kondensierenden Wirkung der Natr
Die kondensierende Wirkung selbst stark verdünnter Natronlauge
zuerst von SCHMIDT[1] beobachtet, von CLAISEN[2] genau untersucht
Sie verläuft glatt unter Wasseraustritt; so liefern Furfurol, Aceton und
dünnte Natronlauge Monofurfurylidenaceton.

$$C_4H_3-CHO + H_3C-CO-CH_3 = C_4H_3-CH=CH-CO-CH_3 + H_2O.$$

Nach GEIGY und KÖNIGS[3] kann man theoretische Ausbeuten
wenn man die Stärke der Lauge passend wählt. Auch kann es
sein, das Reaktionsgemisch zum Sieden zu erhitzen.

Von ganz besonderem Interesse ist die FRIEDLÄNDsche[4] Chinolinsyn
auf diesem Wege, zumal sie nach den verschiedensten Richtungen
werden kann.

Sie beruht darauf, dafs eine wässerige verdünnte Lösung von Ortho
benzaldehyd mit Acetaldehyd und ein paar Tropfen Natronlauge
Chinolin liefert. Das gebildete Chinolin wird sodann durch Übersättigen

[1] *B.* 14. 1459. — [2] *B.* 14. 2468. — [3] *B.* 18. 2406.
[4] *B.* 15. 2574.

freigemacht. Sie ist also von fast allgemeiner Anwendbarkeit, um zu ıdinkern substituierten Chinolinderivaten[1] zu kommen:

```
      CH                                  CH      CH
CH ⁄    ╲ C.COH    CH₂.B         CH ⁄    ╲ C ⁄    ╲ C.B
  |      |       +  |       =      |      |        |      + 2H₂O.
CH ╲    ⁄ C.CNH₂   CO.A          CH ╲    ⁄ C ╲    ⁄ C.A
      CH                                  CH      N
Amidobenzaldehyd  beliebig substitu-       Chinolinderivat
                  ierter Acetaldehyd
```

ls solchen substituierten Aldehyd kann man z. B. den Acetessigester sen, was man leicht sieht, wenn man ihn

$$\begin{array}{l} CH_2.CO_2.C_2H_5 \\ | \\ CO.CH_3 \end{array}$$

bt, und versetzt man in der That eine wässerige Lösung von Orthobenzaldehyd mit einer alkalischen Lösung von Acetessigester, so scheiden schon nach kurzer Zeit Krystalle von α-Methylchinolin-β-karbonsäureıster aus.

Bis MANASSE[2] die folgende Synthese aromatischer Oxyalkohole auffand, man zu ihrer Gewinnung auf die Reduktion der entsprechenden Oxyıde angewiesen, ein nicht gerade bequemes Verfahren. Seine Synthese t in der Kondensation zwischen Formaldehyd und Phenolen.

Die Einwirkung des Formaldehyds auf Phenole war schon früher mehr- Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, und es war keine ich neue Beobachtung, dafs beide Komponenten in Verhältnisse 1 : 1 mentreten.

Schon v. BAEYER hat gezeigt, das die Reaktion zwischen Formaldehyd Gallussäure unter Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure folgenderın verläuft:

$$C_6H_2(CO_2H)(OH)_3 + CH_2(OH)_2 = C_6H(CO_2H)\!<\!\begin{matrix}(OH)_3\\(CH_2OH)\end{matrix} + H_2O\,.$$

Der entstehende Alkohol spaltet jedoch Wasser ab und geht in ein And über. In anderen Fällen wurden Harze erhalten, deren Bildung bei Empfindlichkeit der aromatischen Oxyalkohole gegen Mineralsäuren erch schien.[3]

Wahrscheinlich reagiert der Formaldehyd in alkalischer Lösung, wie dies t von TOLLENS angenommen wurde, als Methylenglykol

$$H{-}COH + H_2O = CH_2\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\,.$$

s erfolgt der Austausch je eines Wasserstoffatomes unter Wasserabspaltung en besonders reaktionsfähigen Stellen des Phenolmoleküls, also an der - und Parastelle.

---

[1] B. 16. 1833. — [2] B. 27. 2410. — [3] Ann. 263. 283.

Der Prozeſs verläuft demnach dieser Auffassung zufolge zwisch Formaldehyd und dem Phenol folgendermaſsen:

$$C_6H_5OH + CH_2{<}^{OH}_{OH} = C_6H_4{<}^{OH}_{CH_2OH}\ (o) + H_2O$$

$$C_6H_5OH + CH_2{<}^{OH}_{OH} = C_6H_4{<}^{OH}_{CH_2OH}\ (p) + H_2O$$

Man verfährt für diese Synthese in der Weise, daſs man das in etwas mehr als 1 Mol. verdünnter Natronlauge löst, 1 Mol. der kä (etwa 40 %) Formaldehydlösung hinzufügt und stehen läſst, bis der nach Formaldehyd verschwunden ist. Alsdann neutralisiert man mit säure und entzieht der Flüssigkeit durch Schütteln mit Äther das G der Oxyalkohole und des unangegriffenen Phenols; letzteres läſst sich Wasserdampf oder geeignete Lösungsmittel entfernen. Die Oxyalkohol kann man mittels Benzol voneinander trennen, welches in der Kälte v weise die Orthoverbindung aufnimmt. In manchen Fällen, wie beim 1 und beim o-Oxychinolin, genügte es, nach Beendigung der Reaktion in der Kälte zu neutralisieren, da hier das Produkt sich in fester Fo scheidet.

Einhorn und Gehrenbeck[1] lösten 5 g p-Nitrobenzaldehyd i Siedehitze in 80 g absolutem Alkohol, gaben 15 ccm Wasser zu und k ab, bis sich die Flüssigkeit trübte. Nach nunmehriger Zugabe von Aceton lieſsen sie 2 prozentige Natronlauge so lange zutropfen, b alkalische Reaktion 5 Minuten bestehen blieb. Auf die Art kamen den erwarteten Produkten.

Einhorn und Diehl[2] lieſsen zu einer Mischung von 10 Teilen aldehyd mit 6 Teilen Aceton tropfenweise 10 prozentige Natronlauge f Die alkalische Reaktion verschwindet hierbei anfangs regelmäſsig unt wärmen. Da es vorteilhaft ist die Einwirkung etwas zu mildern, taucht das Gefäſs in kaltes Wasser und fährt dann mit dem Zusatz der Natro fort, bis die alkalische Reaktion dauernd bestehen bleibt. 12 Stunden gieſst man das Reaktionsgemisch in Wasser, wonach die Masse in Zeit krystallinisch erstarrt. Das Produkt setzt sich aus zwei Körpe sammen, deren Trennung durch mehrmalige Krystallisation aus abs Alkohol gelingt. Es bilden sich

Cinnamenylvinylmethylketon:

$$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CO-CH_3$$

und Dicinnamenylvinylketon:

$$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CO-CH=CH-CH=CH-C_6H_5.$$

[1] *Ann.* 253. 353. — [2] *B.* 18. 2320.

Als FISCHER[1] durch Oxydation von Glycerin mit Brom und Soda eine **gkeit** erhalten hatte, welche Glycerinaldehyd und wohl auch das isomere **aceton** (Glycerinketon) enthält, synthetisierte[2] er diese zu einem Zucker, **es** sie in einer Flüssigkeit, deren Gehalt an freiem Alkali auf 1 % **cht** wurde, bei 0° 4—5 Tage stehen liefs.

$$CH_2.OH—CH.OH—CHO + CH_2.OH—CO—CH_2.OH$$
Glycerinaldehyd Glycerinketon
$$= CH_2.OH—CH.OH—CH.OH—CH.OH—CO—CH_2.OH.$$
α-Akrose

In den folgenden Angaben finden wir weitere genaue Angaben über die **te** der verwendeten Natronlauge, ein Punkt, auf dessen Wichtigkeit im 1896 CORNELSON und KOSTANECKI[3] wiederum ausführlich hinwiesen. **Aldeh**yde reagieren danach auf Ketone bei Gegenwart von sehr ver**ter** Natronlauge unter Bildung von ungesättigten Ketonen nach der all**en** Gleichung:

$$R—CH=O + CH_2<^{R'}_{COR''} = R—CH=CR'—COR'' + H_2O.$$

ie betonen die Leichtigkeit, mit welcher diese Art der Kondensation **t.** Die Reaktion braucht nicht durch Wärmezufuhr unterstützt zu **, und es genügen** schon sehr kleine Mengen von Natronlauge, um sehr **Ausbeuten an** ungesättigten Ketonen zu erhalten.

Die Resultate, die sie bei der Paarung des Salicylaldehyds mit Aceto**n erhalten** haben, liefsen es aber als erwünscht erscheinen, das Studium **Einwirkung** von Aldehyden auf Ketone wieder aufzunehmen, indem sie **Gegenwart** von konzentriertem Alkali ein ganz anderes Produkt als das **s früher** dargestellte 2-Oxybenzalacetophenon erhielten.

Bei der Kondensation von Salicylaldehyd mit Aceton oder mit Aceto**on zu** den entsprechenden ungesättigten Ketonen mufs die Natronlauge **atend konzentrierter** als allgemein üblich genommen werden. Dabei **n sie stets** neben dem 2-Oxybenzalacetophenon das Auftreten noch eines **ren Körpers beobachtet**, dessen Menge um so gröfser wurde je mehr Alkali **zu der alkoholischen** Lösung der beiden Komponenten hinzusetzte. Der **Körper** mufste durch Kondensation des Salicylaldehyds mit Acetophenon **tanden sein**, das bewies seine glatte Spaltung beim Kochen mit konzen**ter Kalilauge** in Salicylaldehyd und Acetophenon. Von dem 2-Oxybenz**etophenon** war er aber völlig verschieden.

Seine Untersuchung erwies, dafs 2 Mol. Acetophenon in Wirksamkeit **eten waren.** Den Beweis hierfür erbrachten sie dadurch, dafs sie das **chen** je einem Molekül der Ausgangsmaterialien entstandene 2-Oxybenzal**tophenon** mit 1 Mol. weiteren Acetophenons in alkoholischer Lösung in Gegen**t starker** Natronlauge stehen liefsen, worauf es in jenen Körper überging,

$$HO.C_6H_4—CH=CH—CO—C_6H_5 + CH_3—CO—C_6H_5$$
$$= HO.C_6H_4—CH<^{CH_2—CO—C_6H_5}_{CH_2—CO—C_6H_5},$$

also 2-Oxybenzaldiacetophenon ist.

---

[1] *B.* 23. R. 13. — [2] *B.* 20. 3386. — [3] *B.* 29. 240.

Um ihn direkt aus Salicylaldehyd und Acetophenon zu erhalten,
1 Teil Salicylaldehyd und 2 Teile Acetophenon in 10 Teilen Alkohol
und wird hierzu eine Lösung von 2 Teilen Ätznatron in 2 Teilen Wa
zugesetzt. Man läſst 24 Stunden stehen und gieſst das Ganze in viel W
wobei das 2-Oxybenzaldiacetophenon ausfällt, während geringe Mengen
o-Oxybenzalacetophenons in Lösung bleiben. Um zum normalen Kondens
produkt zu kommen, hat man also weit schwächere Natronlauge zu
und so empfiehlt es sich, bei diesen Reaktionen ihre Stärke stets in Be
zu ziehen.

Wie sich die Kondensation zwischen Salicylaldehyd und Aceton ge
ersehen wir aus folgendem. Harries[1] löste 50 g Salicylaldehyd in
10 prozentiger Natronlauge und versetzte abwechselnd mit 50 g Aceton
noch 200 ccm der gleichen Natronlauge. Schlieſslich wurde das Gan
Wasser auf 2 Liter aufgefüllt und 3 Tage sich selbst überlassen, und d
Zusatz von Salzsäure ausfallende Niederschlag mit Wasser gewaschen.
Entfernung noch anhaftenden Salicylaldehyds ward durch einen Dampf
bewirkt, und der Rückstand

$$C_6H_4{<}{}^{OH}_{CHO} + CH_3{-}CO{-}CH_3 = C_6H_4{<}{}^{OH}_{CH=CH-CO-CH_3} + H_2O$$

aus Benzol umkrystallisiert. (Die Ausführung der gleichen Kondensation
mittelst konzentrierter Schwefelsäure finden wir bei dieser.)

Fabinji[2] ist es dann gelungen, 2 Mol. Salicylaldehyd mit 1 Mol. A
zu kondensieren, indem auch er konzentriertere Natronlauge anwandte.
setzte z. B. zu einer aus 100 g Salicylaldehyd und 24 g Aceton, also 2
Aldehyd auf 1 Mol. Aceton, bereiteten Mischung 400 ccm vierfach
Natronlauge und überlieſs diese Mischung nach $^1/_4$ stündigem Schütteln
Ruhe, worauf die anfangs dunkelrote Flüssigkeit zu einer Krystallmasse
starrte, die aus dem Natriumsalz des Di-o-oxydibenzalacetons besteht.

$$CO{<}{}^{CH_3}_{CH_3} + 2\,C_6H_4{<}{}^{OH}_{CHO} = CO{<}{}^{CH=CH-C_6H_4-OH}_{CH=CH-C_6H_4-OH} + 2\,H_2O.$$

Nun noch die Darstellung eines Diazokörpers durch Kondensation m
Natronlauge. In dieser merkwürdigen Weise kondensiert sich p-Nitroto
sulfosäure mit p-Phenylendiamin bezw. p-Toluylendiamin. Vermutlich g
das Kondensationsprodukt zur Klasse der Azofarbstoffe und entsteht
folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3-C_6H_3.NO_2-SO_3Na \\ CH_3-C_6H_3.NO_2-SO_3Na \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N.C_6H_4.NH_2 \\ H_2N.C_6H_4.NH_2 \end{matrix} = 4\,H_2O + \begin{matrix} \diagup SO_3Na \\ CH-C_6H_3.N{=}N.C_6H_4.NH_2 \\ | \\ CH-C_6H_3.N{=}N.C_6H_4.NH_2 \\ \diagdown SO_3Na \end{matrix}.$$

Dazu werden z. B. 16 kg p-Nitrotoluolsulfosäure[3] und 8 kg p-Phe
diamin in 50 Liter kochendem Wasser gelöst, worauf 12 kg Natronlaug

---

[1] *B.* 24. 3181. — [2] *D. R.-P.* 110521. — [3] *D. R.-P.* 59290.

gefügt werden. Nach kurzer Zeit gerät die Flüssigkeit von selbst in Sieden, und die Reaktion ist bald beendigt. Man kann dann aus algelbbraunen Flüssigkeit den Farbstoff mit Kochsalz ausfällen.

Natriumkarbonat.

Gewinnung von Basen nach Art des Diäthylendiphenyldiamins, chon HOFMANN 1859 dargestellt hat, deren Bildungsgleichung

$$+ \begin{matrix} BrCH_2-CH_2Br \\ BrCH_2-CH_2Br \end{matrix} + H_2N.C_6H_5 = C_6H_5N{<}\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}{>}N.C_6H_5 + 4HBr$$

is zum Jahre 1889 hinsichtlich der Ausbeute eine wenig erfreuliche. als BISCHOFF[1] fand, verläuft aber die Bildung ganz glatt, wenn man der Gleichung entsprechenden Mengen aufeinander einwirken läſst Bromwasserstoff, welchen schon HOFMANN durch einen Überschuſs zu binden suchte (wodurch die Entstehung der sekundären Basen wurde), durch die berechnete Menge geglühten Natriumkarbonats ch Natriumacetat bindet. Die Reaktion verläuft ohne Bildung von in verhältnismäſsig kurzer Zeit, wenn nur dafür gesorgt wird, daſs isch von Salz, Base und Bromid gehörig durch Rühren bewegt wird sich im Anfang das Bromid in einem Kühlrohr kondensieren kann. peraturen schwanken je nach der Natur der Base zwischen 120 und d also durch Anwendung eines Ölbades leicht zu erreichen. Durch n mit Wasser werden die Kondensationsprodukte aschenfrei, durch llisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel chemisch rein erhalten. Diäthylendiphenyldiamin wurde so in einer Ausbeute von 80 % der ewonnen.

PESONSJANZ[2] erwärmte zur Gewinnung von Propylen-di-α-naphtyl- $C_{10}H_7.NH-CH(CH)_3-CH_2-NH.C_{10}H_7(\alpha)$ 14,3 g α-Naphtylamin 10,1 g Propylenbromid (1 Mol.) und 5,3 g entwässertes Natrium- (1 Mol.) in einem Kölbchen am Rückfluſskühler. Sobald die Tempe- Bades auf 165° gestiegen war, trat eine heftige Reaktion ein und 1½ stündigem Erhitzen war die Einwirkung beendet, wobei das produkt halbfest wurde. Die resultierende Masse wurde auch hier er ausgekocht und sodann aus Alkohol unter Tierkohlezusatz um- ert.

haben wir also Beispiele für die Verwendung von Soda (siehe als Mittel zur Bindung von Halogenwasserstoffsäure, deren Bildung ionsprozeſs bedingt.

Natriummethylat.

ummethylat ist von CLAISEN[3] schon in seiner ersten Arbeit über nsierende Wirkung des Natriumäthylats in Betracht gezogen worden. ermischte er 12 g Acetophenon mit 10,5 g Benzaldehyd und lieſs ch nach Zufügen von 3 ccm 20 prozentiger Natriummethylatlösung

2. 1778. — [2] B. 25. 3278. — [3] B. 20. 657.

einige Tage bei Winterkälte stehen. Die Mischung war darauf v
zu schönkrystallisiertem, bei 57° schmelzendem Benzalacetophenon C
—CH=CH—C_6H_5 erstarrt, dessen Menge 17 g, also ca. 90% d
retischen Ausbeute betrug.

Natronkalk.

Von MERZ und PASCHKOWEZSKI[1] ist im Anschlufs an theoreti
trachtungen bewiesen worden, dafs Natronkalk zur Gewinnung vo
dären aromatischen Aminen verwendet werden kann. Sie erhitzten z. B
benzol und Paratoluidin mit ihm längere Zeit auf 350° und höher und

$$C_6H_5.Br + C_6H_4<^{NH_2}_{CH_3} = C_6H_4<^{NH-C_6H_5}_{CH_3} + HBr$$

zum Phenyl-p-tolylamin. Zumal auch noch die Ausbeuten[2] sehr
sind, wird der Natronkalk für Kondensationen in dieser Form der An
wohl keine Verwertung finden.

Oxalsäure.

Die Oxalsäure scheint von besonderer Brauchbarkeit für innere
sationen zu sein, hat aber erst in neuerer Zeit hierfür Verwertung g
Im entwässerten Zustande haben sie für Kondensationszwecke
GIRARD und DE LAIRE[3] verwendet, indem sie mit ihrer Hilfe zum D
aminblau aus Diphenylamin kamen. Bei dieser Reaktion speziell tr
dings zugleich Zerfall der Säure ein.

Die trockene Oxalsäure diente auch ANSCHÜTZ[4] zur Gewinn
Tetramethyldiamidotriphenylmethan, indem er eine Lösung von 5 g Benz
in 11,5 g Dimethylanilin, der 7,5 g entwässerte gepulverte Oxalsäu
setzt wurden, 2 Stunden auf 110° unter beständigem Rühren erhitzt
Ausbeute ist fast quantitativ.

$$2C_6H_5.N<^{CH_3}_{CH_3} + OHC.C_6H_5 = {}^{H_5C_6}_{H}>C<^{C_6H_4.N<^{CH_3}_{CH_3}}_{C_6H_4.N<^{CH_3}_{CH_3}} + H_2O.$$

FISCHER[5] hat dann mitgeteilt, dafs es eine den Technikern s
deckung des Malachitgrüns, dem Oxydationsprodukt des Tetramethyld
triphenylmethans, bekannte Thatsache ist, dafs so elegant die Kond
des Benzaldehyds und Dimethylanilins mittels Chlorzink (siehe bei
verläuft, der Prozefs mit Diäthylanilin bei Anwendung dieses Mitt
weitem nicht so glatt ist; ja, es ist sogar schwierig, das Tetraäthyld
triphenylmethan, wenn bei seiner Gewinnung Chlorzink zur Verw
kommt, überhaupt krystallisiert zu erhalten. Zur Herstellung der M
grünleukobase hatte man daher ebenfalls seit langem andere Kondensatio
verwendet, und die von ANSCHÜTZ zuerst im Laboratorium benutzte
säure war für diesen Zweck schon jahrelang vor dieser Mitteilung im
betrieb, der ja manches geheim hält, eingeführt.

[1] J. pr. Ch. 2. 48. 454. — [2] J. pr. Ch. 2. 51. 328. — [3] J. B. 1867. 9
[4] B. 17. 1078. — [5] B. 17. 1893.

bstitutionen im Benzolkern sind der Kondensation mit diesem Agens **inderlich.** So liefert mehrstündiges Erwärmen eines Gemenges von **o-Nitrobenzaldehyd** mit 3—4 Teilen Diäthylanilin nebst $1^1/_2$ Teilen **ure** auf dem Wasserbade reichliche Ausbeute an o-Nitrophenyltetra-**raamidodiphenylmethan.**

g Resorcin,[1] 5 g Phtalsäureanhydrid und 3,5 g Oxalsäure gaben nach **ndigem** Erhitzen 2,3 g Fluorescein.

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + 2\,C_6H_4(OH)_2 = \text{Fluorescein} + 2\,H_2O.$$

KAESWURM[2] kondensierte auf dieselbe Art Parachlorbenzaldehyd mit **ylanilin,** und ebenso Paranitrobenzaldehyd.

$$C_6H_4{<}{}^{NO_2}_{CHO} + 2\,C_6H_5.N(C_2H_5)_2 = C_6H_4{<}{}^{NO_2}_{CH{<}{}^{C_6H_4N.(C_2H_5)_2}_{C_6H_4N.(C_2H_5)_2}} + H_2O.$$

Bei letzterem verlief die Reaktion besonders glatt und wird fast die **ische** Ausbeute an dem zu erwartenden Tetraäthyldiamidodiphenyl-**itrophenylmethan** erhalten.

E. FISCHER und **ACH**[3] äufsern sich hinsichtlich dieser Kondensationsart **der** Synthese der Harnsäure aus Pseudoharnsäure folgender Art:

$$C_5H_6N_4O_4 - H_2O = C_5H_4N_4O_3.$$

Nachdem schon LIEBIG und WÖHLER den vergeblichen Versuch unter-**nommen** hatten, die Harnsäure aus Uramil und Cyansäure aufzubauen, gelang **SCHLIEPER** und BAEYER durch Anwendung von cyansaurem Kalium die **ein** Molekül Wasser reichere Pseudoharnsäure zu bereiten. Diese in **säure** umzuwandeln ist ein so nahe liegender Gedanke, dafs gewifs **der** Chemiker sich experimentell damit beschäftigt haben wird. Wenn **Erfolg** fehlte, so lag es an dem Umstande, dafs die gewöhnlichen Mittel **Wasserentziehung** hier versagen. Wenn auch im Laufe der Jahre Harn-**auf** anderem Wege synthetisch dargestellt worden ist, verfolgten sie doch **altgesteckte** Ziel und fanden dann das für diesen Zweck geeignete **entziehende** Mittel in der schmelzenden Oxalsäure.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Pseudoharnsäure ist es nötig, einen **Überschufs** von Oxalsäure anzuwenden. Man verfährt daher zur Be-**ng** von Harnsäure folgendermafsen.

In einem Kolben aus gut gekühltem Glas werden 300 g käufliche Oxal-**am besten** im Ölbad zum Schmelzen erhitzt und nun 3 g fein ver-**ne** Pseudoharnsäure auf einmal in die Schmelze eingetragen. Man er-

[1] *B.* 17. 1079. — [2] *B.* 19. 744. — [3] *B.* 28. 2473.

hitzt dann möglichst rasch über freiem Feuer. Wenn das in der
befindliche Thermometer 145 ° zeigt, ist eine klare Lösung entst
die Temperatur der Reaktionsmasse auf 185 ° gestiegen, so wird die O
die vom Eintragen der Pseudoharnsäure an gerechnet ungefähr 10
beansprucht, unterbrochen.

Der gröfste Teil der Oxalsäure hat sich während des Erhitzens verf
Zur Entfernung des Restes kocht man den wenig gefärbten Kolbeninh
Alkohol aus, filtriert an der Pumpe und wäscht mit Äther nach.
hält so die Harnsäure nur schwach rötlich gefärbt und nahezu rei
Ausbeute beträgt 65 % der Theorie.

Auch in der Technik hat die Oxalsäure für innere Kondensation
wendung gefunden.

Die Darstellung von Amylen aus Amylenhydrat (tertiärem Amyl
durch Wasserentziehung

$$\frac{CH_3}{CH_3}>CH_2-CH_2.OH-H_2O = \frac{CH_3}{CH_3}>C=CH-CH_3$$

ist immer mit Schwefelsäure[1] versucht worden. Ob man aber verdün
konzentrierte Schwefelsäure anwendet, man erhält aufser dem Amyl
gleichzeitig nebenbei Kondensationsprodukte von ihm, was ja auch lei
ständlich ist, und das gleiche zeigt sich bei Verwendung von Zinkchlo
Phosphorsäureanhydrid. Dagegen liefern organische Säuren wie Ox
reines Amylen. Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich mit
nach KAHLBAUM[2] folgender Art:

In ein Destilliergefäfs mit guter Kühlvorrichtung bringt man
krystallisierte Oxalsäure. Nachdem dieselbe im Dampfbade auf
erwärmt ist, läfst man durch einen Hahn in regelmäfsigem Strahl
Amylalkohol hinzufliefsen. Dieser spaltet sich sofort in Wasser und A
welche in dem Mafse, wie der Alkohol nachfliefst, überdestilliert
gröfsten Teil des Wassers mitführt. Obwohl der Prozefs sich unbegrenzt
fortsetzen läfst, ist es zweckmäfsig, die Oxalsäure zu erneuern,
25—30 kg tertiärer Amylalkohol gespalten sind.

Perchlorameisensäureester.

Über die kondensierende Wirkung des Perchlorameisensäure
ClC—COO—CCl_3 hat HENTSCHEL[3] ausführliches mitgeteilt. Man st
selbst nach ihm so dar: In flüssiges Phosgen, welches sich in einem
befindet, der mit einem mit einer Kältemischung versehenen Rückfl
verbunden ist, wird Alkohol eingetragen. Jeder Tropfen desselben
unter zischendem Geräusch, während Ströme von Chlormethyl entw
Sobald der zufliefsende Alkohol keine Einwirkung mehr hervorbringt,
der entstandene Ester in Wasser gegossen, gut gewaschen und über
calcium getrocknet. Der so gewonnene Chlorameisensäuremethylester
zwischen 69—71 °. Chloriert man dieses Produkt im Sonnenlicht,[4] so

[1] *Ann. Ch. Ph.* 189. 46. — [2] *D. R.-P.* 66866. — [3] *B.* 18. 1177.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 36. 100.

…en Perchlorameisensäuremethylester. Seine kondensierende Kraft ist …rofs. So erstarren Dimethylanilin und Benzaldehyd mit der Ver… nur wenige Augenblicke auf dem Wasserbade verweilend, zur Leuko…es Malachitgrüns (Tetramethyldiamidotriphenylmethan).

…uch im grofsen[1] dient der gechlorte Ester zu ähnlichen Kondensationen, …wird dort die gleichzeitige Zugabe von Aluminiumchlorid empfohlen.

Phosphoroxychlorid.

Von der Estergewinnung her ist uns das Phosphoroxychlorid als das …Mittel zur Darstellung von Phenoläthern bekannt. Seine kondensierende …ung äufsert es aber auch nach den verschiedensten anderen Richtungen. So erhält Nencki[2] die Leukobase des Malachitgrüns,

$$C_6H_5\text{—}CHO + 2\,C_6H_5N{<}^{CH_3}_{CH_3} = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}N\text{—}C_6H_4\text{—}\underset{C_6H_5}{\overset{H}{C}}\text{—}C_6H_4\text{—}N{<}^{CH_3}_{CH_3} + H_2O,$$

…n er 40 g Benzaldehyd und 100 g Dimethylanilin mit 40 g 93 prozen…n Alkohol in einem Kolben von 2 Liter Inhalt, der mit einem Rück…kühler verbunden ist, erwärmt. Durch eine zweite Durchbohrung des …ns führt ein Scheidetrichter, aus dem langsam 65 g Phosphoroxychlorid …r erwärmten Lösung fliefsen. Nach Beendigung seiner Zugabe erwärmt … noch eine halbe Stunde, worauf die so erhaltene Flüssigkeit in warmem …ser gelöst und filtriert wird. Nach Zusatz der nötigen Menge Alkali … das Leukomalachitgrün als bald krystallinisch werdendes Öl in fast …retischer Menge aus.

Phosphoroxychlorid kann jedoch nicht nur zur Herstellung gerade dieser …en, sondern ganz allgemein zur Gewinnung von dialkylierten Amidophenyl- -phenylnaphtylketonen dienen, aber der Verlauf dieser Reaktionen ist komplizierter. So werden zur Darstellung von Dimethylamidobenzophenon[3] …>N.C_6H_4—CO—C_6H_5 20 kg Benzanilid mit 40 kg Dimethylanilin ver…ht und nach Zugabe von 20 kg Phosphoroxychlorid unter stetem Umrühren …chtig auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Sobald sich dabei durch …heres Steigen des Thermometers Selbsterwärmung zu erkennen giebt, wird …Wärmezufuhr unterbrochen bezw. gekühlt, überhaupt der Gang so geleitet, … das Thermometer in der Zeit, wo die Reaktion in der Masse vor sich …t, nicht über 120° hinauskommt. Beginnt die Selbsterwärmung nachzu…en, so wird das Wasserbad zum Kochen erhitzt, und 1—2 Stunden bei …temperatur gehalten. Die Masse hat nach dieser Zeit Sirupkonsistenz, …itzt gelbbraune Farbe und schwachen Metallglanz. Die Zersetzung des

[1] *D. R.-P.* 29960. — [2] *B.* 19. 744. — [3] *D. R.-P.* 41751.

gebildeten Kondensationsprodukts erfolgt durch Erwärmen mit
Säure. Die Aufarbeitung der Schmelze kann auf zweierlei Weise
werden.

1. Der Kesselinhalt wird in 100 Liter Wasser und 5 kg
ca. 50° unter fleifsigem Umrühren eingetragen. Hierbei vermischt
Schmelze mit der Flüssigkeit zu einer tief orange gefärbten Brühe,
sich nach kurzer Zeit unter beträchtlicher Selbsterwärmung ein
krystallinischer Niederschlag abscheidet. Nun wird mit 500 Liter
verdünnt, und durch vorsichtiges Neutralisieren mit Natronlauge, bis
nach Dimethylanilin auftritt, die Fällung des gebildeten Dimethylami
phenons vervollständigt, welches sodann abfiltriert wird.

2. Der Kesselinhalt kommt in einen Abtreiber und wird hier
mit direktem Dampf behandelt, wobei zunächst alles unverbrauchte Di
anilin entfernt wird, und das Kondensationsprodukt als freie Base in
körnigem Zustande zurübkbleibt. Letztere wird von der alkalischen
keit getrennt, gewaschen und nunmehr erst durch Behandeln mit
Anilin und Dimethylamidobenzophenon gespalten. Zu diesem Zweck
bei ungefähr 50—70° in 100 Liter Wasser und 10 kg Salzsäure
rühren eingetragen. Zunächst entsteht eine tiefgelbrote Lösung, die
wieder entfärbt, milchig trübe wird, und nach kurzer Zeit das
Dimethylamidobenzophenon krystallinisch absetzt. Durch Verdünnen
Wasser und vorsichtiges Neutralisieren mit Natronlauge, so dafs das
standene Anilin noch in Lösung bleibt, wird die Fällung vervollständ

Nach FRIEDLÄNDER[1] ist der Verlauf der Reaktion der, dafs sich
die Kondensation des intermediär entstehenden Benzanilidchlorids
tertiären Base Imidoderivate monosubstituierter Benzophenone bilden:

$$C_6H_5CCl_2NH_5C_6 + C_6H_5N.(CH_3)_2 = \frac{C_6H_5}{N(CH_3)_2C_6H_4} > C{=}NC_6H_5 + 2HCl.$$

Erhitzt man weiter z. B. 20 kg α-Naphtanilid,[2] 40 kg Dimethyl
und 16 kg Phosphoroxychlorid ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade,
verfährt mit der Schmelze wie so eben mitgeteilt wurde, so erhält man schl
lich Dimethylamidophenyl-α-Naphtylketon.

Phosphoroxychlorid kondensiert auch Ketone mit Aminen.[3]
man z. B. eine innige Mischung von 11 kg Tetramethyldiamidobenzoph

$$\frac{CH_3}{CH_3} > N.C_6H_4-CO-C_6H_4.N < \frac{CH_3}{CH_3}$$

und 10 kg Benzyl-α-naphtylamin

$$C_{10}H_7.N < \frac{H}{CH_2-C_6H_5}$$

unter gutem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur mit 7,5 kg Phos
oxychlorid, so beginnt nach einiger Zeit die Masse Bronceglanz anzune
und zeigt Neigung fest zu werden. Man erwärmt nun allmählich auf
und hält kurze Zeit auf dieser Temperatur. Die erkaltete Schmelze

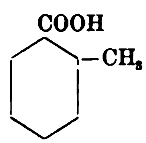
[1] *Farbenfabrikation* 1. 47. — [2] *D. R.-P.* 42853. — [3] *D. R.-P.* 69[illegible]

rt und mit 300 kg warmer 10prozentiger Salzsäure digeriert. Die e salzsaure Lösung wird in 2400 Liter Wasser gegossen, wobei sich saure Salz des entstandenen Farbstoffes abscheidet.

anchmal mag sich auch der Zusatz von Chlorzink zum Phosphoroxychlorid h erweisen. Werden 10 kg wasserfreie Gallussäure[1] mit 40 kg Dimelin gemischt und hierzu 40 kg Phosphoroxychlorid in dem mit Rührer nen emaillierten Kessel gesetzt, so färbt sich die Mischung langsam selbständiger Erwärmung gelblich, allmählich geht die Färbung ins über, und plötzlich tritt heftiges Schäumen ein. Ist die erste heftige ion vorüber, so werden 40 kg Chlorzink langsam zugegeben und wird gerührt, bis das Aufschäumen der Schmelze aufgehört hat. Hierauf orsichtig Wasser zugegeben, und die auf 200 Liter verdünnte Schmelze 00 Liter Wasser gegossen, wodurch sich der entstandene Farbstoff als er Niederschlag ausscheidet.

n wie hohem Grade Kondensationen durch benachbarte Gruppen bei nigen Körpern beeinflufst werden, bietet uns einmal wieder folgendes Gelegenheit zu sehen.

Während es nicht möglich ist, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid, unter Zugabe von Chlorzink, auf ein Gemisch von Benzoesäure mit tertiären tischen Aminen Kondensationsprodukte (Farbstoffe) in irgendwie nennens- r Ausbeute und in reinem Zustande darzustellen, wird durch Eintritt ethylgruppe in Orthostellung zur Karboxylgruppe der Charakter der säure nach dieser Richtung hin so sehr verändert, dafs sie sich jetzt rragend zur Bildung von Kondensationsprodukten (wertvollen Triphenylanfarbstoffen) eignet, weil nunmehr das zukünftige Methankohlenstoffatom nden ist. Solche Orthoderivate sind z. B. die o-Toluylsäure



ihre Homologen. Bei Ausführung der Reaktion ist es vorteilhaft das re Amin im Überschufs zu verwenden.

Zum Beispiel werden 11 Teile o-Toluylsäure[2] mit 18 Teilen Phosphoroxyid angerührt, und darauf 70 Teile Dimethylanilin zugegeben, wobei sich Mischung unter Erhitzen in eine dickflüssige Masse verwandelt. Diese abgekühlt und dann langsam unter gutem Umrühren mit 20 Teilen enem Chlorzink versetzt. Allmählich tritt unter Temperaturerhöhung stoffbildung ein. Man rührt so lange, bis die Temperatur nicht mehr selbst steigt, und erhitzt dann noch 2 Stunden auf dem Wasserbade.

Die dicke Schmelze wird hierauf mit kochendem Wasser aufgenommen, iel Soda zugesetzt, dafs die freie Salzsäure gebunden ist, und das übersige Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben. Aus dem Rückstand sich der Farbstoff durch heifses Wasser ausziehen und aus der entenen mit Essigsäure etwas angesäuerten Lösung durch Kochsalz in Form r Krystallnadeln ausfällen.

---

[1] *D. R.-P.* 79571. — [2] *D. R.-P.* 101426.

Phosphorpentachlorid.

EINHORN[1] gelang die Abspaltung von Wasser aus dem Pyridyl-oxypropan und dessen Überführung in Pyridyltrichlorpropylen

$$C_5H_4N-CH_2-CH.OH-CCl_3 = C_5H_4N-CH=CH-CCl_3 + H_2O,$$

indem er das salzsaure Salz der ersten Verbindung in Gegenwart von form mit Phosphorpentachlorid über freier Flamme erhitzte. Dieses jedenfalls schützend auf die CCl_3-Gruppe, worauf er nach und nach weiteres Chlorid eintrug, bis es schliefslich ungelöst blieb. Aus dem krystallisierte hernach das salzsaure Salz der neuen Base aus.

Phosphorsäureanhydrid.

Die stark wasserentziehende Kraft des Phosphorsäureanhydrids l diesem mit Recht ein brauchbares Kondensationsmittel vermuten. V man nach KOLLARITS und MERZ[2] eine Mischung von Benzoesäure und mit Phosphorsäureanhydrid, so erhält man, wie erwartet, Benzophenon

$$C_6H_6 + C_6H_5-COOH = C_6H_5-CO-C_6H_5 + H_2O,$$

und ähnlich verhalten sich die Sulfosäuren. Erhitzt man z. B. nach Mi und ADAIR[3] p-Toluolsulfosäure mit Benzol und Phosphorsäureanhydrid Einschlufsrohr auf 150—170°, so kommt man in allerdings nicht sehr friedigender Ausbeute nach der Gleichung

$$C_6H_4{<}{}^{CH_3}_{SO_2.OH} + C_6H_6 = C_6H_4{<}{}^{CH_3}_{SO_2-C_6H_5} + H_2O$$

zum Phenyltolylsulfon.

Übergiefst man nach HEMILIAN[4] P_2O_5 mit einer Lösung von Benzhydrol in reinem Benzol und erhitzt das Gemisch 4 Stunden im Einschlufsrohr (Kochen am Rückflufskühler liefert schlechte Ausbeute), wäscht aus dem Reaktionsgemisch die Phosphorsäure aus und destilliert, so erhält man ca. vom angewandten Benzhydrol an Triphenylmethan

$$(C_6H_5)_2{>}CH.OH + C_6H_6 = (C_6H_5)_3{\equiv}CH + H_2O.$$

Als er an Stelle des Benzhydrols Fluorenalkohol[5] nahm, kam e Diphenylenphenylmethan:

$$\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}{>}CH.OH + C_6H_6 = \begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}{>}CH-C_6H_5 + H_2O.$$

Erhitzt man nach FISCHER[6] 100 g Benzoesäure, 100 g Dimethy und 80—100 g Phosphorsäureanhydrid 6—8 Stunden in Einschlufsrohr

[1] *Ann.* 265. 211. — [2] *B.* 6. 537. — [3] *B.* 11. 116. — [4] *B.* 7. 1204.
[5] *B.* 11. 202. — [6] *Ann.* 206. 90.

00°, so erhält man Phenylketodimethylanilin, und zwar durch fraktio-Destillation in Form von 60 g eines Öles, das beim Stehen krystallisiert

$$C_6H_5-COOH + C_6H_5.N<^{CH_3}_{CH_5} = C_6H_5-CO-C_6H_4.N<^{CH_3}_{CH_5} + H_2O.$$

as Phosphorsäureanhydrid ist auch für intramolekulare Wasserentziehung dbar. So führt es ja ganz allgemein die Amide in die Nitrile über

$$R-CO.NH_2 = R-CN + H_2O.$$

uch führten BAMBERGER und GOLDSCHMIDT[1] mit seiner Hilfe Zimt-in Isochinolin über. Man sollte erwarten, Chinolin zufolge folgender se zu erhalten

CH CH
CH CH
= H₂O +
CH CH
N.OH N

Dies unerwartete Ergebnis ist offenbar auf die spezifische Oximnatur Zimtaldoxims zurückzuführen und unter dem Gesichtspunkt BECKMANN-Umlagerungen zu betrachten. Zunächst findet ein Platzwechsel statt n der Phenylvinylgruppe $C_6H_5-CH=CH$ und dem Hydroxylradikal, folgt der Austritt der Elemente des Wassers:

$$C_6H_5-CH=CH-CH \quad \| \quad N \longrightarrow OH \quad CH \;\|\; C_6H_5-CH=CH-N \longrightarrow C_6H_4-CH \;\; CH-CH-N + H_2O.$$

Zimtaldoxim — Umlagerungsprodukt — Isochinolin

Das Besondere bei dieser Umlagerung besteht in der grofsen Masse der dernden" Atomgruppe.

Zur Überführung von Zimtaldoxim in Isochinolin wurden 21 g Synzimtxim vom Schmelzpunkt 138,5° in Portionen von je 7 g mit je 50 g phorpentoxyd in einem Erlenmeyer auf dem Wasserbad erhitzt; zwischen nd 70° tritt eine ziemlich heftige, von deutlich wahrnehmbarer Farbenrung begleitete Reaktion ein, welche, an einem Punkt beginnend, sich ll durch die ganze Reaktionsmasse fortpflanzt. Das braune Einwirkungsukt wird in schwefelsäurehaltiges Wasser eingetragen und durch einen pfstrom von nichtbasischen Körpern (Zimtsäurenitril) befreit. Setzt man Wasserdampfdestillation alsdann nach hinreichendem Zusatz von Natron-e fort, so geht Isochinolin über, welches dem Destillat durch Äther ent-n und durch viertelstündiges Erwärmen mit Kaliumbichromat und wefelsäure gereinigt wird. Bei abermaliger Dampfdestillation geht es nun o reinem Zustande über, dafs es beim Abkühlen vollständig zu einer eweifsen Krystallmasse erstarrt. Doch beträgt die Ausbeute nur 2%. Indem sie aber später das Aldoxim mit Phosphorpentoxyd und der dreien Menge ganz trockener Infusorienerde mengten, gelang es ihnen, unter altung der gegebenen Vorschrift die Ausbeute auf 10% zu steigern.

---

[1] *B.* 27. 2795.

Auch konzentrierte Phosphorsäure kann schon kondensierend
wenigstens kann sowohl das wasserfreie Hydrat H_3PO_4[1] wie auch
bis 80 prozentige Lösung desselben an Stelle der Oxalsäure (siehe bei
mit gleichem Erfolge zur Überführung von Amylalkohol in Amylen

Phosphortrichlorid.

Von FRANKLAND und DUPPA[2] wurde bereits gefunden, dafs das
phortrichlorid sich für intramolekulare Wasserentziehung eignet. SEMLJA
und SAYTZEFF[3] brachten 2 Mol. in eine Retorte, gaben allmählich
β-Oxyisobutylameisensäureäthylester zu und erwärmten auf dem W
bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung. Nach Zugabe von
schwamm der entstandene Dimethylakrylsäureester als ölige Schicht oben

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C.OH-CH_2-COOH = H_2O + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C=CH-COOH.$$

Auch in der Technik[4] wird es verwendet. So werden 10 Teile
gepulvertes und trockenes Tetramethyldiamidobenzophenon in 20 Teilen
methylanilin heifs gelöst und in die kalt gerührte Mischung Phosphortri
eingetragen. Die Mischung wird sehr bald blau und dünnflüssig.
kurzer Zeit beginnt eine schnell fortschreitende Krystallisation in der
und unter lebhafter Wärmeentwickelung, die durch Abkühlung zu
ist, erstarrt das Ganze. Wird nach mehrstündigem Stehen das Prod
heifsem Wasser gelöst, mit Natronlauge schwach übersättigt und das
schüssige Dimethylanilin im Wasserdampfstrom abdestilliert, so findet
Farbbase nunmehr im Rückstande.

Pyridin.

Die wunderbar kondensierende Kraft des Pyridins zur Gewinnung
Estern aller Art sowie von Säurecyaniden haben wir des Zusammen
halber bereits im Kapitel „Acylieren" kennen gelernt. Doch wird sich
Brauchbarkeit schwerlich nur auf diese Fälle beschränken, sondern h
Betracht kommen, wo die Kondensation mit dem gleichzeitigen Entstehen
einer Säure wie Salzsäure z. B. verknüpft ist.

Salzsäure.

Die Salzsäure findet sowohl als starke wie als schwache wässerige
und auch als alkoholische Lösung Verwendung. Zur Erleichterung der Ü
sicht werden wir erst Kondensationen, bei denen aliphatische und aromat
Aldehyde, dann Ketone und sodann hydroxylierte Körper beteiligt sind,
sprechen, und daran innere Kondensationen sowie die Aldoldarstellung
Die Salzsäure ist bekanntlich das für die Estergewinnung zumeist
wendete Mittel, worüber wir in dem diesem Verfahren gewidmeten Kapi
bereits ausführliches hörten.

[1] *D. R.-P.* 66866. — [2] *Ann.* 136. 16. — [3] *Ann.* 197. 73. — [4] *D. R.-P.* 27

[..]s wasserentziehendes Mittel für sonstige Zwecke hat sie wohl zuerst [..]A im Jahre 1856 erfolgreich gebraucht. Er leitete in eine Mischung [..]ldehyd und Benzaldehyd Chlorwasserstoffsäure bis zur Sättigung, be-[..]te die Trübung der Flüssigkeit durch Abscheidung von Wassertröpfchen [..]nnte den gebildeten Zimtaldehyd gewinnen:

$$CH_3-C{<}^{H}_{O} + C_6H_5-C{<}^{H}_{O} = C_6H_5-CH{=}CH-C{<}^{H}_{O} + H_2O,$$

[K]ondensationsmethode, welche noch heute vielfach in dieser Form ver-[..] wird.

[W]ill man die Menge des abgeschiedenen Wassers bestimmen, welches [..]lich nach längerem Stehen sich auf den Flüssigkeiten abzusetzen pflegt, [..]t man das betreffende Gemisch in eine Bürette.

[H]at man feste Körper mit Salzsäure zu kondensieren, so löst man sie [..]in Alkohol, falls er ohne Wirkung bei der Reaktion ist, oder besser in [..]ig.

Giebt man zu 27,4 Teilen o-Phenetidin und 8 Teilen Formaldehyd von [..] 25 Teile konzentrierte Salzsäure und erwärmt einige Zeit auf dem [..]rbade, so bildet sich in der Lösung nach der Gleichung

$$[..]C{<}^{O}_{H} + 2C_6H_4{<}^{O.C_2H_5}_{NH_2} + 2HCl = H_2C{<}^{C_6H_3.NH_2.O.C_2H_5}_{C_6H_3.NH_2.O.C_2H_5} 2HCl + H_2O$$

[..]res Diamidodiäthoxydiphenylmethan.[1] Zu seiner Gewinnung gießt man [..]it Wasser verdünnte Reaktionsprodukt in eine mit Eis gekühlte ver-[..]te Ammoniak- oder Natriumacetatlösung, worauf sich die freie Base als [..]s Öl abscheidet, das allmählich fest wird. Das leicht in Wasser lösliche [..]aure Salz der Base wird durch Einleiten von salzsaurem Gas in die [..]t ätherische Lösung der Base in Krystallen erhalten. Die freie Base [..]allisiert nicht.

Werden 12 kg m-Amidokresol in 12 Liter Salzsäure von 30 % und [..]Liter Wasser gelöst, und wird die Lösung mit 3,8 kg einer 40prozentigen [..]aldehydlösung versetzt, so ist nach längerem Stehen in der Kälte der [..]hydgeruch verschwunden. Man erwärmt auf 60° und fällt erst mit [..] etwa vorhandene Verunreinigungen, sodann aus dem Filtrat das gebildete [..]idodioxyditolylmethan,

$$2C_6H_3{<}\begin{matrix}CH_3\ (1)\\NH_2\ (2)\\OH\ (4)\end{matrix} + HCHO = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}C_6H_2{<}\begin{matrix}CH_3\\NH_2\\OH\end{matrix}\\C_6H_2{<}\begin{matrix}CH_3\\NH_2\\OH\end{matrix}\end{matrix} + H_2O,$$

[..]es hierbei in glatter Reaktion[2] entsteht.

CARO[3] fand, daß die Hexaoxydiphenylmethandikarbonsäure auffallend [..]t erhalten wird, wenn man 2 Mol. Gallussäure (Trioxybenzoesäure) und [..]ol. Formaldehyd mit der 15fachen Menge verdünnter Salzsäure (1 : 5) auf Wasserbade kocht, bis sie sich als weißes Pulver abgeschieden hat.

$$HC{<}^{H}_{O} + 2C_6H_2.(OH)_3-COOH = H_2O + CH_2{<}^{C_6H.(OH)_3-COOH}_{C_6H.(OH)_3-COOH}.$$

[1] *D. R.-P.* 70402. — [2] *D. R.-P.* 75373. — [3] *B.* 25. 946.

CLAISEN[1] kam zum Acetäthylidenessigester

$$CH_3{-}CHO + CH_3{-}CO{-}CH_2{-}COO.C_2H_5 = \begin{matrix} CH_3{-}CH \\ CH_3{-}CO \end{matrix}{>}C{-}COO.C_2H_5 + $$

als er in ein mit einer Kältemischung gekühltes Gemenge von 1 Teil A
und 3 Teilen Acetessigester salzsaures Gas bis zur Sättigung einleitete.
Gewichtszunahme betrug schliefslich 43%. Nach 24 Stunden gofs
Flüssigkeit auf Eiswasser. Das abgeschiedene Öl wurde noch einige
mit Wasser, dann mit Sodalösung gewaschen und schliefslich durch
calcium entwässert. Bei der Destillation entweicht erst viel durch A
festgehaltene Salzsäure; hernach erhält man 70—80% des bei 210°
den Kondensationsproduktes.

DÖBNER und MILLER[2] fanden, dafs, wenn man ein Gemisch von $1^1/_2$
Paraldehyd, 1 Teil Anilin und 2 Teilen roher Salzsäure auf dem W
erwärmt, man zu Chinolinderivaten kommt, und die Chinaldinbildung
nach einigen Stunden vollendet ist:

$$2\,CH_3{-}CHO + C_6H_5.NH_2 = \underset{\text{Chinaldin}}{C_6H_4\begin{matrix} CH{=}C.H \\ N{=}C.CH_3 \end{matrix}} + 2\,H_2O + H_2.$$

Chinaldin

Der nach der Gleichung in statu nascendi vorhandene Wasserstoff
sofort hydrierend auf einen Teil des Chinaldins. Das alkalisch ge
Produkt destilliert man hernach mit Wasserdampf.

CLAISEN[3] löste 7 Teile β-Naphtol und 3 Teile Paraldehyd in 15
Eisessig, fügte 1 Teil rauchender Salzsäure zu und erwärmte auf dem W
bade. Nach wenigen Minuten scheidet sich ein Öl ab, welches bald
Krystallen von Äthylidenglykol-β-dinaphtyläther erstarrt:

$$CH_3{-}C{<}\begin{matrix} H \\ O \end{matrix} + 2\,C_{10}H_7.OH = \begin{matrix} C_{10}H_7O \\ C_{10}H_7O \end{matrix}{>}HC{-}CH_3 + H_2O.$$

Während die Kondensation von Orthonitrobenzaldehyd mit Brenztrauben-
säure zu Nitrocinnamenylameisensäure mit alkalischen Mitteln[4] nicht zu
reichen ist, indem diese Nebenwirkungen aller Art veranlassen müssen,
sie leicht mit sauren. So kommt man zum Kondensationsprodukt, wenn
10 Teile Orthonitrobenzaldehyd in 6 Teilen Brenztraubensäure unter ge
Erwärmen löst, und nach dem Erkalten auf 10° mit Salzsäuregas
Nach zwei- bis dreitägigem Stehen wird die krystallinisch erstarrte Masse
Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert

$$C_6H_4{<}\begin{matrix} NO_2 \\ CHO \end{matrix} + CH_3{-}CO{-}COOH = C_6H_4{<}\begin{matrix} NO_2 \\ CH{=}CH{-}CO{-}COOH \end{matrix} + H_2O.$$

Wie sehr auch dieses Verfahren wahrscheinlich noch der Verbesserung
ist, ersehen wir aus der sich anschliefsenden Gewinnung der Acetale
ganz verdünnter Salzsäure nach E. FISCHER und GIEBE.[5]

---

[1] *Ann.* 218. 172. — [2] *B.* 16. 2465. — [3] *Ann.* 237. 271 — [4] *D. R.-P.*
[5] *B.* 30. 3035.

ie Methoden, welche man bis zum Jahre 1898 für die Darstellung der aus den Aldehyden benutzte, sind entweder recht umständlich, wie weg über die Dichlorverbindungen, oder ihre Anwendbarkeit ist eine nkte, abgesehen vom CLAISENschen Verfahren die Acetale mit Hilfe rthoameisensäureester darzustellen, das aber auch nicht ganz bequem läfst sich die einfachste, von GEUTHER zuerst beobachtete Methode, n von Aldehyd und Alkohol, nur bei den aliphatischen Gliedern der benutzen und giebt auch hier keine befriedigende Ausbeute. Besser ach GEUTHER das Resultat bei Zusatz von Essigsäure, wie wir in diesem bei dieser bereits hörten, aber die gleichzeitige Bildung von Essig- macht dann wieder eine besondere Reinigung nötig. Die Verwendung neralsäuren bei dieser Reaktion ist ebenfalls schon von GEUTHER ge- aber als unvorteilhaft verworfen worden. Desgleichen haben spätere che, die Acetale durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in das Ge- von Alkohol und Aldehyd zu bereiten, in der Regel deshalb unvoll- ene Resultate ergeben, weil dabei bekanntlich auch die Chloralkoholate hen. Am gröfsten sind die Schwierigkeiten bei den aromatischen Alde- n. Da fanden aber die erwähnten Forscher, dafs verdünnte alkoholische äure ebenso wie für die Esterifizierung auch ein ausgezeichnetes Mittel m viele Aldehyde der aliphatischen und aromatischen Reihe in Acetale wandeln.

Um zum Diäthylacetat

$$CH_3-C\lessgtr^{H}_{O} + 2C_2H_5.OH = CH_3-CH\lessgtr^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5} + H_2O$$

langen, wurden 20 g Aldehyd mit 80 g Alkohol, welcher 1 $^0/_0$ trockene äure enthielt, vermischt, wobei sofort Erwärmung eintrat. Nach 18 stün- Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit dem gleichen Volumen Wasser zt, in welchem zur Neutralisation der Salzsäure Kaliumkarbonat auf- war, das abgeschiedene Öl ausgeäthert, die ätherische Lösung zweimal wenig Wasser gewaschen, sodann mit Kaliumkarbonat getrocknet und oniert. Die Ausbeute an Acetal betrug 27 g oder 50 $^0/_0$ der Theorie.

Zur Darstellung von Glykodimethylacetal $HO.CH_2-CH\lessgtr^{O.CH_3}_{O.CH_3}$ wurde olaldehyd in Methylalkohol gelöst, welcher wiederum 1 $^0/_0$ Salzsäure ent- Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur war die Verwandlung det; denn eine Probe reduzierte die FEHLINGsche Lösung nur noch rst schwach. Für die Isolierung des Acetals wurde die Flüssigkeit zuerst gepulvertem Bleikarbonat geschüttelt, um die Salzsäure zu neutralisieren, Filtrat unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand mit r ausgelaugt. Dabei blieb ein bräunlicher Sirup in verhältnismäfsig er Menge zurück. Der ätherische Auszug wurde mit Kaliumkarbonat ocknet, hierauf verdunstet und der Rückstand im Vakuum aus dem erbade destilliert, wobei wieder etwas Sirup zurückblieb. Das Destillat das reine Glykoldimethylacetal.

Bei den aromatischen Aldehyden vom Typus des Bittermandelöls läfst Methode in Bezug auf Ausbeute zu wünschen übrig. Aber auch hier ht sich der Einflufs benachbarter Gruppen geltend, indem durch Ein- ung stark negativer Gruppen diese Schwierigkeit wieder beseitigt wird.

Denn eine zur Gewinnung von Benzdiäthylacetal C_6H_5—CH.(O.C
hergestellte Mischung, welche 1 Teil Benzaldehyd und 5 Teile 1proz
äthylalkoholischer Salzsäure enthielt, war nach mehrtägigem Stehen
gröſsten Teil unverändert. Sie wurde deshalb 60 Stunden auf 100°
dann mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Öl ausgeäthert;
war ein Gemisch des gesuchten Acetals mit unverändertem Aldehyd.
letzteren zu entfernen, wurde das Rohprodukt mit einer wässerigen
von überschüssigem Hydroxylamin (aus Chlorhydrat und Natronlauge
reitet) 15 Minuten geschüttelt und nach Zugabe von überschüssiger
lauge, welche das Aldoxim löst, das übrig bleibende Acetal entweder
abgehoben oder mit Petroläther ausgezogen. Verwendet man gewöhnl
Äther, so wird der alkalischen Lösung auch etwas Oxim entzogen. Die
beute betrug 50 % des angewandten Benzaldehyds. Das Verfahren
diesem speziellen Falle keinen Vorzug vor dem älteren von Wicke
nutzten, da das dazu erforderliche Benzalchlorid ebenfalls leicht
lich ist.

Sehr viel leichter nun als beim Bittermandelöl erfolgt die Acetali
bei seinen Nitroderivaten. Es genügt, dieselben in der fünffachen
einprozentiger methylalkoholischer Salzsäure zu lösen und 24 Stunden
gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, um den Aldehyd umzuwa
Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Dimethylacetal als gelbes Öl
Dasselbe wird ausgeäthert, mit Kaliumkarbonat getrocknet und unter
mindertem Druck destilliert.

Anders wie der Benzaldehyd verhalten sich auch diejenigen Aldehy
bei denen die Aldehydgruppe nicht unmittelbar mit dem Benzolkern verb
ist. Denn Phenylacetaldehyd, Zimt- und Hydrozimtaldehyd[2] werden
ebenso leicht wie die rein aliphatischen Verbindungen acetalisiert.

Über das Verhalten des Benzaldehyds in Salzsäuregegenwart gegen
Aminen belehrt uns folgendes Patent.

Man kannte lange Zeit nur einen Weg zur Gewinnung alkylierter
hydrole,[3] der darin bestand, daſs die entsprechenden Ketonbasen red
werden. Seit 1888 kann man aber solche Hydrolbasen durch die
Vereinigung, also aldolartige Bindung, gleicher Moleküle aromatischer
hyde mit aromatischen Aminen,[4] z. B.:

$$C_6H_5-CHO + C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_5-CH.OH-C_6H_4.N(CH_3)_2,$$

erhalten. Die aromatischen Aldehyde liefern bekanntlich mit den
matischen Basen bei Gegenwart von Chlorzink und anderen wasserentzi
den Mitteln die Leukokase des Triphenylmethans

$$C_6H_5-C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown O\end{matrix} + 2C_6H_5.N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix} = C_6H_5-C\begin{matrix}\diagup C_6H_4.N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}\\ -H\\ \diagdown C_6H_4.N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}\end{matrix} + H_2O,$$

indem 1 Mol. des Aldehyds mit 2 Mol. der Base in Reaktion tritt. W
die Basen aber mit den Aldehyden bei Gegenwart von überschüssiger Min

[1] *Ann.* 102. 364. — [2] *B.* 31. 1989. — [3] *D. R.-P.* 27032. — [4] *D. R.-P.*

erwärmt werden, findet eine Vereinigung des Aldehyds und der Base
schen Molekülen statt. Die Hydrolbildung tritt jedoch nur ein, wenn
berschufs von Säure angewendet wird. Derselbe darf ebenso wie die
nnung in weiten Grenzen schwanken. So genügen 5 Teile Salzsäure
Teil Aldehyd, um bei Gegenwart eines Amins die Bildung der Hydrol-
herbeizuführen. Doch ist es zur Erzielung reinerer Produkte zweck-
einen gröfseren Überschufs zu wählen, nämlich auf 1 Teil Aldehyd
le Salzsäure von 21° B. oder 20 Teile Schwefelsäure von 66° B., welche
ngefähr dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist.

o wird denn die Darstellung des p-Nitrodimethylamidobenzhydrols
le: 15,1 kg p-Nitrobenzaldehyd, 12,1 kg Dimethylanilin, 300 kg Salz-
(21° B.) werden ca. 40 Stunden auf 100° erhitzt. Alsdann wird mit
gleichen Volumen Wasser verdünnt und die Flüssigkeit nach dem Er-
filtriert. Die Lösung wird neutralisiert, und das in gelben Flocken
schiedene p-Nitrodimethylamidobenzhydrol $NO_2.C_6H_4—CH.OH—C_6H_4.$
$)_2$ abfiltriert.

Den Übergang zu den Ketonkondensationen bilde die BEYERsche[1] Syn-
alkylierter Chinoline, welche auf der Kondensation primärer aromatischer
e mit ungesättigten Ketonen oder mit Gemischen von Ketonen und
hyden mittels Salzsäure beruht. Das $\alpha\gamma$-Dimethylchinolin,[2] speziell

```
       CH      C.CH₃
  HC ╱   ╲ C ╱    ╲ CH
    |      |        |
  HC ╲   ╱ C ╲    ╱ C.CH₃ ,
       CH       N
```

lt er nach folgendem Verfahren: In das der Gleichung

$$CH_3—CHO + CH_3—CO—CH_3 = CH_3—CH=CH—CO—CH_3 + H_2O$$

rechende Gemisch von Paraldehyd und Aceton, wobei von letzterem ein
er Überschufs angewandt war, leitete er trockenes Salzsäuregas unter
ühlen bis zur Sättigung ein und liefs das Gemisch einen oder zwei Tage
n. Alsdann gofs er es allmählich zu einer Lösung von Anilin in dem
elten Gewicht konzentrierter Salzsäure. Das Gewicht des Anilins wählt
so, dafs im Verhältnis zur Gleichung (siehe weiterhin) ein mäfsiger
rschufs des Aldehyd-Acetongemisches vorhanden ist. Alsdann erwärmt
das Gemenge mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Gewöhnlich wandte
er 120 g Paraldehyd auf 200 g Aceton, 200 g Anilin und 400 g kon-
rierte Salzsäure an. Die Ausbeute an Base ist eine gute. Man erhält
wohl nach der Gleichung

$$CH_3—CHO + CH_3—CO—CH_3 + C_6H_5NH_2 = C_{11}H_{11}N + 2H_2O + 2H.$$

Zu ihrer Abscheidung destilliert man erst im Dampfstrom zur Entfernung
der flüchtiger Produkte. Hierauf werden nach Zugabe von Natronlauge
zur alkalischen Reaktion in gleicher Weise die basischen Produkte über-

---

[1] *B.* 20. 1767. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 33. 401.

getrieben. Die Basen löst man in Alkohol, und nach Zugabe v
holischer Pikrinsäurelösung fällt nunmehr pikrinsaures Dimethylchi
welches mit Alkohol gewaschen wird. Indem man es durch Nat
zerlegt und wiederum die freie Base mit Wasserdampf übertreibt, erh
letztere in reinem Zustande.

Auch in der Pyrrolreihe vollziehen sich an die Chinolinsynth
innernde Kondensationen. So teilt BAEYER[1] mit, daſs, wenn man
Pyrrol in 10 Teilen reinem Aceton löst und einen Tropfen Salzsäure
die Flüssigkeit sich färbt und nach einigen Minuten ins Sieden kommt
man jetzt rasch ab, so scheiden sich bald nach der Gleichung

$$2\,CH_3-CO-CH_3 + 2\,C_4H_5N = C_{14}H_{16}N_2 + 2\,H_2O + H_2$$

Krystalle des Körpers $C_{14}H_{16}N_2$ ab.

Salzsäure bewirkt aber auch die Kondensation zwischen kompli
sammengesetzten Ketonen mit komplizierteren Ringsystemen. E.
hat im Jahre 1887 angegeben, daſs sich Aldehyde der aliphatis
aromatischen Reihe mit Methylketol leicht kondensieren, wobei ein
des Aldehyds mit 2 Mol. des Ketols zusammentritt, z. B. aus Ben
und Methylketol Benzylidendimethylketol entsteht,

$C_6H_5-CHO + 2$ [Methylketol: CH, C—CH₃, NH]

= [H, C₆H₅; C——C——C; C—CH₃, H₃C—C; NH, HN] + H₂

während Ketone in diesem Falle viel langsamer als Aldehyde reagie
Jahre 1900 ist jedoch die Beobachtung[3] gemacht worden, daſs speziell
vom Typus des p-Diamidobenzophenons die Fähigkeit besitzen, sich
glatt und leicht mit ihm zu vereinigen. Die Reaktion dieser Ket
dem Methylketol findet schon ohne jedes stärkere Kondensationsmi
Phosphoroxychlorid in wässeriger oder alkoholischer Lösung bei Ge
von Salzsäure auf dem Wasserbade statt, oder wenn man die Komp
mit 30 prozentiger Salzsäure übergieſst, und die erhaltene Lösung
12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen läſst. Es entsteh
direkt die chlorwasserstoffsauren Salze von Farbbasen. Die gleiche
stoffe kann man auch dadurch erhalten, daſs man statt der Ketone
sprechenden Hydrole mit Methylketol kondensiert, und die hierbei e
den Leukoverbindungen zu den Farbstoffen oxydiert.

So löst man 2,1 kg p-Diamidobenzophenon und 1,3 kg Ketol
Alkohol in der Wärme, setzt 5 kg konzentrierte Salzsäure hinzu, und

[1] *B.* 19. 2184. — [2] *Ann.* 242. 372. — [3] *D. R.-P.* 121837.

Wasserbade nahezu zum Sieden. Die Lösung färbt sich dabei all-
violettrot, und der Kondensationsprozefs ist in ca. 3 Stunden be-
Der Alkohol wird jetzt zur Hälfte abdestilliert, und die Flüssigkeit
is und Kochsalz versetztes Wasser eingerührt, worauf sich der Farb-
sheidet.
Darstellung von Leukobasen nach dieser Methode löst man z. B.
etraäthyldiamidobenzhydrol mit 1,3 kg Methylketol

$$\frac{C_2H_5}{C_2H_5}{>}N.C_6H_4 \atop \frac{C_2H_5}{C_2H_5}{>}N.C_6H_4 {>}C{<}{OH \atop H} + C_6H_4{<}{CH \atop NH}{>}C{-}CH_3$$

$$= \frac{C_2H_5}{C_2H_5}{>}N.H_4C_6{-}\overset{H}{C}{-}C_6H_4.N{<}\frac{C_2H_5}{C_2H_5} \text{ (C an C}_6H_4{<}{C \atop NH}{>}C{-}CH_3) + H_2O$$

Alkohol, und versetzt nach dem Abkühlen allmählich mit 4 kg
itiger Salzsäure. Die Kondensation findet sehr schnell statt. Nach
giefsen in Wasser wird die Leukobase mit Natriumacetat ausgefällt.
'dation, um das gleich anzufügen, werden 4,4 kg von ihr in 7,5 kg
erter Salzsäure und 50 Liter Wasser heifs gelöst, 5 kg Kochsalz zu-
und unter Umrühren nach und nach so viel einer Eisenchloridlösung
gelassen, bis der sich krystallinisch ausscheidende Farbstoff sich
hr vermehrt.)

h DIANIN[1] kondensieren sich die Ketone der Fettreihe in Gegenwart
hender Salzsäure leicht mit Phenol unter Bildung von zweiatomigen
. Die günstigste Temperatur für diese Reaktion liegt zwischen 40
Je gröfser die Menge der zugesetzten Salzsäure, und je geringer
ikulargewicht des angewandten Ketons ist, desto rascher verläuft die
ition, doch darf der Säurezusatz ein gewisses Maximum nicht über-
Als geeignetster Weg zur Darstellung des Dimethylparadiphenol-
erwies es sich, ein Gemisch von 220 g Aceton, 1600 g Phenol und
ı Eisessig mit 600 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) zu
und das Ganze verschlossen bei 40—50° stehen zu lassen.

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}CO + 2C_6H_5.OH = \frac{CH_3}{CH_3}{>}C{<}\frac{C_6H_4.OH}{C_6H_4.OH} + H_2O.$$

Stunden kühlt man ab, sammelt die sich ausscheidenden Krystalle,
Filtrat wiederum bei 40—50° stehen u. s. f.
tzt man das Gemenge 2 Tage im Einschlufsrohr auf 80—90°, so
in dieser Zeit die Umsetzung völlig beendet.

---

25. R. 334.

Auch ist Salzsäure zur Kondensation zwischen mehrwertigen R
komplizierterer Ringe und Aminen geeignet.

Bei der Kondensation mit Borsäure (siehe dort) erfuhren wir bere
auch Salzsäure zur Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone[1]
kann. Dabei wird sich das Amin mit der Salzsäure verbinden, also
eines Salzes zur Anwendung kommen. Man erhitzt daher z. B. zu
stellung von monoanilinsubstituiertem Purpurin 10 kg trockenes ge
Purpurin, 50 kg salzsaures Anilin und 50 kg Anilin unter Umrühren a
bis in einer entnommenen Probe kein unverändertes Purpurin mehr nach
ist, was nach $1^1/_2$—2 Stunden der Fall sein wird. Hierbei geht die
lich braungelbe Farbe der Schmelze in Bläulichrot über, und ein T
Reaktionsproduktes scheidet sich schon während der Operation, in rei
Menge hernach beim Erkalten der Schmelze, in Form von messing
Krystallen ab.

Das überschüssige Anilin wird durch Abtreiben mit Wasserdampf
durch Ausziehen mit verdünnten Säuren entfernt und das zurückbleiben
Wasser unlösliche Reaktionsprodukt getrocknet. Letzteres läfst sich
heifsem Anilin gut umkrystallisieren. Man nahm mit Recht an, daß
Zusammensetzung der Formel $C_{14}H_7O_4(NHC_6H_5)$ entspricht und di
daher nach der Gleichung

$$C_{14}H_5O_2(OH)_3 + C_6H_5NH_2 = C_{14}H_5O_2(OH)_2(NHC_6H_5) + H_2O$$

entstanden sei. Doch hat sich später[2] bei Reduktionsversuchen ergeben
die Einwirkung des Anilins nicht wie die des Ammoniaks zu dem in α_1
stituierten

$$C_{14}H_5O_2(OH)_3 + NH_3 = \text{[Strukturformel: Anthrachinon mit } NH_2, OH, OH\text{]} + H_2O$$

Aminopurpurin, sondern zu dem in β_1 substituierten

$$C_{14}H_5O_2(OH)_3 + C_6H_5.NH_2 = \text{[Strukturformel: Anthrachinon mit } OH, NHC_6H_5, OH\text{]} + H_2O$$

Anilidopurpurin führt, also die Kondensation an verschiedenen Stellen
Ringes erfolgt.

In den bei der Krystallisation resultierenden Anilin-Mutterlaugen f
sich kleine Mengen von dianilinsubstituiertem Purpurin $C_{14}H_5O_2(OH)(NHC_6$
das man aber besser mittels Borsäure (siehe deshalb dort) darstellt.

Auch das $\alpha_1 \beta_1 \alpha_3 \alpha_4$-Tetraoxynaphtalin, die Leukoverbindung des Na
zarins, läfst sich leicht mit aromatischen Aminen unter Anwendung von
säure kondensieren. Auch hier genügt schon die Anwendung der salz

[1] *D. R.-P.* 86150. — [2] *D. R.-P.* 95271.

Amine, um den Eintritt der Aminreste an Stelle von Hydroxyl-
zu bewirken.

verrührt z. B. 10 kg $\alpha_1 \beta_1 \alpha_3 \alpha_4$-Tetraoxynaphtalin in 100 kg Anilin
r Zusatz von 20 kg salzsaurem Anilin[1] so lange bei einer Tem-
on 80—120°, bis sich in der Schmelze kein Leukonaphtazarin mehr
n läſst. Beim Eingieſsen in verdünnte Salzsäure scheidet sich das
stickstoffhaltige Leukoprodukt als schwarzes Pulver aus, das in Wasser
srigen Alkalien unlöslich ist. Zur Oxydation, d. h. zur Überführung
rbstoff, wird es in Anilin oder einem anderen entsprechenden Lösungs-
löst, alkoholische Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion
a, und so lange Luft durchgeleitet, bis die ursprünglich bräunliche
. reines Blau umgeschlagen ist. Durch Eingieſsen in Salzsäure fällt
r Farbstoff als blauschwarzes Pulver aus, welches durch Sulfieren in
sserlöslichen Farbstoff übergeführt wird.

Brauchbarkeit der Salzsäure für innere Kondensationen ersehen wir
ender Arbeit TÄUBERS,[2] der auf diesem Wege von Tolidinderivaten
Karbazolderivaten kam. So lieferte ihm das zehnstündige Erhitzen
Teil salzsaurem m-Diamidotolidin mit 5 Teilen 20prozentiger Salzsäure
hlossenen Apparat auf 180°, das nach der Gleichung

$$CH_3 \cdot C_6H_2(NH_2)-C_6H_2(CH_3)(NH_2)-NH_2 = NH_2-C_6H_2(CH_3)\cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)-NH_2 + NH_3$$

ende Diamidodimethylkarbazol als krystallinisches salzsaures Salz,
sich sogleich aus der Lösung ziemlich vollständig ausscheidet.

HIELE und DIMROTH[3] sahen sich hierdurch veranlaſst zu untersuchen,
er Synthese entsprechend o-Diamidostilben

$$C_6H_4(NH_2)-CH{=}CH-C_6H_4(NH_2) = C_6H_4-CH{=}CH-C_6H_4 \text{ (verbrückt durch NH)} + NH_3$$

siebengliedrigen Ring liefern würde.

as Experiment ergab ein ganz unerwartetes Resultat. Mit wässeriger
ure im Rohr liefert das o-Diamidostilben nur unerquickliche Produkte,
man dagegen gleiche Moleküle der Base und ihres Chlorhydrats in

[1] *D. R.-P.* 94395. — [2] *D. R.-P.* 58165 und *B.* 24. 200.
[3] *B.* 28. 1411.

trockenem Zustande, so wird bei ca. 170° Anilin abgespalten unte
von Indol:

$$C_6H_4(NH_2)\text{—}CH\text{=}CH\text{—}C_6H_4.NH_2 = C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle CH + C_6H_5.NH_2.$$

So gewaltsam diese wohl ohne Analogie dastehende Reaktion auch
so geht sie unter geeigneten Umständen doch vollkommen quan
sich, und dürfte unter den zahlreichen Bildungsweisen des Indols, v
sehr geringe Ausbeuten geben, als Darstellungsmethode sicher d
verdienen.

Werden Base und Chlorhydrat des allein in gröfseren Menge
lichen trans-Diamidostilbens in molekularen Mengen gemischt und
auf 170—180° erhitzt, so schmilzt die Masse zu einem braunen, i
Indol riechenden Öl. Durch Dampfdestillation der schwach an
Mischung läfst sich dieses in reinem Zustand isolieren; im Rüc
Anilin nachweisbar. Doch ist die Ausbeute schlecht infolge der I
des Anilinchlorhydrats auf das säureempfindliche Indol. Läfst ma
die Reaktion im Vakuum vor sich gehen, so dafs das Indol sofo
Reaktionsmasse abdestilliert, so sind die Ausbeuten bei Anwendı
Materialien quantitativ.

Ein Gemisch gleicher Moleküle des trans-Diamidostilbens und ı
wässerten Bichlorhydrats wird in einer Retorte im Paraffinbade im
erhitzt. Bei 170° verschwindet die gelbe Farbe des freien Diami
indem sich ein Monochlorhydrat bildet, die Mischung wird weifs, si
zu schmelzen etwas zusammen, zugleich geht Indol mit Anilin ge
farbloses Öl über. Nach etwa 3/4 Stunden, während deren die T
auf 185° gesteigert wird, ist die Reaktion beendet. Da im Val
zuerst entstandene salzsaure Anilin,

$$C_6H_4(NH_2)\text{—}CH\text{=}CH\text{—}C_6H_4.NH_2.HCl = C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle CH + C_6H_5.NH_2.H$$

sich mit dem noch vorhandenen Diamidostilbenmonochlorhydrat in A
Bichlorhydrat umsetzt, so bleibt die ursprünglich angewandte Meng
hydrat in der Retorte zurück und zwar vollkommen rein, ohne
eines Nebenproduktes, während der als freie Base angewandte Anteil
glatt in Indol und Anilin zerlegte. Das Destillat wird mit verdün
säure versetzt und die mit Kochsalz gesättigte Lösung mit Dampf
wobei das Indol rasch in grofsen Blättern vom Schmelzpunkt 52°
welche alle charakteristischen Indolreaktionen zeigen. Ausbeute
Theorie, ungerechnet den Anteil, welcher sich dem überdestilliert
mit Äther entziehen läfst. Im Destillationsrückstand ist das An
nachweisbar.

Mischung von Diamidostilben und salzsaurem Salz braucht nicht
r zu sein. Da ja sämtliches Chlorhydrat zurückbleibt, genügt eine
Quantität desselben zur Überführung größerer Mengen Base in die
sprodukte. Die praktische Ausführung jedoch leidet an dem Übel-
afs die Masse dann schmilzt und das Indol durch die innigere Be-
mit dem Salz zum Teil verharzt wird.

ILER und BERTHOLD[1] haben Salzsäure zur inneren Kondensation des
nons verwendet. Als sie trockene Salzsäure in Acetophenon leiteten,
ie stark absorbiert. Nach mehrtägigem Stehen in lauwarmer Tem-
schieden sich reichlich Krystalle von Triphenylbenzol (?) aus.

$$3(C_6H_5.CO.CH_3) = C_{24}H_{18} + 3H_2O.$$

Einleiten von Salzsäure in die Mutterlauge führt wiederum zu ihrer
idung, so dafs man auf diesem Wege ca. 60 % des Ausgangsmaterials
densationsprodukt umwandeln kann.

ran soll sich nun noch die Aldolsynthese von WÜRTZ, sowie die
ng künstlicher Glukoside durch FISCHER schliefsen.

RTZ[2] erhielt bekanntlich — zu der Arbeit durch theoretische Speku-
BAEYERS[3] „Über die Bedeutung der Wasserentziehung für das Pflanzen-
eranlafst — durch Einwirkung von Salzsäure auf Acetaldehyd Aldol.
ischte er[4] gleiche Teile Acetaldehyd, Salzsäure von 21° B. und Wasser
und liefs 3 Tage in hellem Lichte stehen. Neutralisiert man jetzt
stallsoda, und extrahiert mit Äther, so geht in diesen das Aldol über,
im Vakuum bei 20 mm zwischen 90 und 105° siedet. Ausbeute
Aldol aus 2 kg Aldehyd.

$$CH_3-CHO + HCl = CH_3-CH.OH.Cl$$

$$H_3-CH.OH.Cl + CH_3-CHO = CH_3-CH.OH-CH_2-CHO + HCl.$$

lehyd[5] CH_2O kondensiert sich, wie er fand, aber nicht auf diesem Wege.
Kondensation auf das sechsfache zu $C_6H_{12}O_6$ zur Formose,[6] welche
sch so sehr interessant ist, weil diese doch als Kohlehydrat in die
ruppe fällt, gelang erst LÖW[7] vermittelst Kalkmilch (siehe Seite 634).
äter hat bekanntlich BAB[8] gezeigt, dafs sich Formaldehyd auch bei
duktion der Kohlensäure im Sonnenlicht bildet, so dafs hiermit der
Pflanzenphysiologie so wichtige Übergang der Kohlensäure in Glyko-
ch im Laboratorium durchgeführt ist.

ie E. FISCHER[9] fand, kondensiert Salzsäure Zucker z. B. Traubenzucker
oholen

$$C_6H_{12}O_6 + CH_3.OH = C_6H_{11}O_6-CH_3 + H_2O$$

gelangte so zu künstlichen Glykosiden. Verwendet man an Stelle
oholen aber Thioalkohole,[10] so treten von diesen 2 Mol. in Wirk-
und man erhält z. B. aus Traubenzucker

$$C_6H_{12}O_6 + 2C_2H_5.SH = C_{10}H_{22}O_5S_2 + H_2O$$

. 7. 1123. — [2] *J. B.* 1872. 449. — [3] *B.* 3. 68. — [4] *J. B.* 1881. 599.
. *Par.* 31. 434. — [6] *B.* 23. 2126. — [7] *J. pr. Ch.* 2. 33. 327.
. 116. 1389. — [9] *B.* 26. 2400. — [10] *B.* 27. 675.

das Glukosäthylmerkaptal. Dazu wird der Traubenzucker in rau
Salzsäure gelöst, und z. B. zur in Eis gekühlten Lösung das Äthylm
gegeben, das sich bei fortgesetztem Schütteln löst, worauf die neue Ve
bald auskrystallisiert.

Schwefel.

Der Schwefel ist imstande, unter Fortnahme von je einem Wa
atom aus zwei Ringen, welche Atome als H_2S entweichen, sich in d
bindungen hineinzuschieben, und nun diese beiden Reste seinersei
zuhalten, oder auch diese beiden Reste direkt zu kondensieren.

Zur Gewinnung von Thioanilin erhitzt man nach MERZ und W
50 g Anilin und 17 g Schwefel

$$2C_6H_5.NH_2 + 2S = S\left\langle\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\ C_6H_4.NH_2\end{matrix}\right. + H_2S$$

auf 150—160°, und fügt hernach zur Bindung überschüssigen Sc
Bleiglätte zu. Darauf wird das Produkt mit Alkohol ausgezogen. Na
Abdestillieren des Alkohols wird der Überschufs des Anilins mit Wass
abgeblasen und der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst. Nachd
etwas ungelöstem abfiltriert ist, wird durch wenig Ätznatron noch ein
Harz und darauf durch dessen weitere Zugabe das Thioanilin gefäl
seiner weiteren Reinigung löst man es in Ätheralkohol und fällt es au
Lösung durch Schwefelsäure als Thioanilinsulfat aus.

ZIEGLER[2] erhielt aus Diphenylmethan und Schwefel Tetraphenyl

$$2\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>CH_2 + 2S = \begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\end{matrix} + 2H_2S.$$

Im ersteren Falle ist also Schwefel zugleich mit in die organische Verb
eingetreten, im letzteren nicht. Als er äquivalente Mengen Schwef
Diphenylmethan zusammen erwärmte, löste sich der Schwefel bei einer
peratur von über 110° nach und nach im Diphenylmethan auf. Bei 1
die Lösung eine vollständige und aus der kaum gelblichen Flüssigkeit kr
siert der Schwefel beim Erkalten in prächtigen Krystallen unverände
Steigert man aber die Temperatur, so fängt die Lösung über 200° a
langsam dunkler zu färben, indem gleichzeitig Schwefelwasserstoff ent
20 g Diphenylmethan wurden mit 8 g Schwefel im Ölbad auf 240-
erwärmt. Nachdem sich nach einigen Stunden die erst sehr lebhafte Sc
wasserstoffentwickelung verlangsamt hatte, wurde die Temperatur noch
Stunden auf 170° (Temperatur der Flüssigkeit) gehalten. Dabei entw
noch beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff, ohne dafs jedoch die F
keit, weil der Siedepunkt des Diphenylmethans 263° ist, mehr ins
gerät. Nach zehnstündigem Erhitzen hatte die Gasentwickelung fas
ständig aufgehört und war die Schmelze, deren Temperatur in der
Stunde noch auf 290° gesteigert wurde, beendigt. Dieselbe erstarrt
Erkalten zu einem schwarzbraunen krystallinischen Kuchen. Zur Re
wurde sie mit 50 ccm Äther in einer Reibschale zerrieben. Dabei ge
geringe Menge von unverändertem Diphenylmethan und die braunen Sc

[1] *B.* 4. 384. — [2] *B.* 21. 780.

ţ. Die zurückbleibenden Krystalle wurden abgesaugt und mit etwas ihgewaschen. Das Produkt stellte so ein grauweißes krystallinisches ır, dessen Menge 15 g betrug, das nach dem Umkrystallisieren aus in war.

e Methode ist z. B. der älteren Methode der Darstellung des Tetraylens nach BEHR,[1] die im Erhitzen von Benzophenonchlorid mit em Silber (siehe dort) besteht, bei weitem vorzuziehen.

Schwefelsäure.

stark wasseranziehende Kraft der konzentrierten Schwefesäure läßt ı sehr brauchbares Kondensationsmittel vermuten, was sie denn auch ıat ist. Doch sei gleich bemerkt, daß auch verdünntere Säure sich ı Zweck eignen kann.

Erleichterung der Übersicht werden wir erst Kondensationen, bei iphatische und aromatische Aldehyde bezw. Ketone in Betracht besprechen. Hierauf sollen die folgen, an denen hydroxylierte Körper sind. Daran schließen sich Fälle, in denen verdünnte Schwefelsäure ndung gelangt. Sodann gehen wir zu solchen über, wo mit dieser Kondensation zugleich eine Sulfierung oder Oxydation verbunden st. Danach kommen wir zu inneren Kondensationen. An diese ir die Chinolinsynthese nach SKRAUP reihen, und schließlich werden besprechen, in denen die Schwefelsäure eine der Kondensation entıtzte Wirkung ausübt, indem gerade sie Körper veranlaßt, einmal ente des Wassers aufzunehmen.

ehemals ziemlich schwierige Beschaffung von Formaldehyd H—CHO te häufig an seiner Statt das in vieler Beziehung ähnlich reagierende H—$CH(OCH_3)_3$ zu nehmen. Heute ist ja Formaldehyd bequem zu haben. v. BAEYER[2] kam so zum Diphenylmethan, daß er und Benzol mit konzentrierter Schwefelsäure behandelte

$$H-C\begin{cases}H\\OCH_3\\OCH_3\end{cases} + 2C_6H_6 = H-C\begin{cases}H\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases} + 2CH_3.OH.$$

den Arbeiten v. BAEYERS ist daher lange bekannt, daß sich Formleicht mit den Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe kondenſst. Da nun im allgemeinen die Nitrogruppe den Eintritt weiterer nten erschwert — so wirken z. B. die Halogene leicht auf Benzol end sie unter gleichen Bedingungen nicht mit Nitrobenzol reagieren, r läßt sich wohl das Benzol, aber nicht das Nitrobenzol, mit Nitroyd kondensieren — so war es zweifelhaft, ob Formaldehyd, der sei hier gleich erwähnt, sonst in Bezug auf seine Kondensationsso ziemlich analog dem Nitrobenzaldehyd verhält, mit Nitrokörpern würde. Doch ergiebt der Versuch ein günstiges Resultat, indem ıldehyd sich leicht mit den Nitroderivaten der aromatischen Kohlenfe kondensiert, wenn man ein Gemisch der betreffenden Körper, in

ı. 752 und *Ann.* 235. 221. — [2] *B.* 6. 221.

konzentrierter Schwefelsäure gelöst, längere Zeit stehen läfst bezw. auf dem Wasserbade erwärmt. Allzustarkes Erwärmen beeinträchtigt heit der entstehenden Produkte in hohem Grade. So erhält man auf Wege aus Formaldehyd und

$$H-C{<}^{O}_{H} + \begin{matrix} C_6H_5.NO_2 \\ C_6H_5.NO_2 \end{matrix} = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix} C_6H_4.NO_2 \\ C_6H_4.NO_2 \end{matrix} + H_2O$$

Nitrobenzol das Dinitrodiphenylmethan.[1] Die so entstandenen Methane sich am leichtesten durch Umkrystallisieren aus konzentrierter Schwef und darauf folgende Krystallisation aus Alkohol oder Benzol in den reinen Zustand überführen.

Schwefelsäure kondensiert z. B. weiter auch Formaldehyd mit phenol zu dem entsprechenden Diphenylmethanabkömmling.[2] Man z. B. in 200 Teile konzentrierte Schwefelsäure unter Eiskühlung und Umrühren zunächst 56 Teile (2 Mol.) o-Nitrophenol und dann all 15 Teile Formaldehyd als 40 prozentige wässerige Lösung ein. Nach Digerieren unter Erwärmen bis auf 50° wird die Reaktionsmasse in gegossen, allenfalls unverändertes o-Nitrophenol mit Wasserdampf übergetr und der zurückbleibende feste gelbe Körper, das Dinitrodioxydiphenyl

$$2C_6H_4{<}^{NO_2}_{OH} + H-CHO = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix} C_6H_3.NO_2.OH \\ C_6H_3.NO_2.OH \end{matrix} + H_2O,$$

abfiltriert, und hernach aus Xylol umkrystallisiert.

Ganz wie o-Nitrophenol verhalten sich bei diesem Verfahren o-phenetol sowie p-Nitrophenol,[3] p-Nitrophenetol, m-Nitrophenol[4] und m-phenetol.

Wie mit Benzol kondensiert sich Formaldehyd auch mit Naphtalin erhielt Grabowski[5] durch allmähliches Zugeben von 10 Teilen konzent Schwefelsäure zu einer Lösung von 5 Teilen Naphtalin und 1 Teil M in 20 Teilen Chloroform

$$H-CH.(O.CH_3)_2 + 2C_{10}H_8 = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{matrix} + 2CH_3.OH$$

das Dinaphtylmethan.

Weniger als der Acetaldehyd hat sein dreifach gechlortes Deriv Chloral zu derartigen Synthesen Verwendung gefunden.

So brachte Baeyer[6] ein Gemisch von 2 Mol. Benzol und 1 Mol. C mit dem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure zusammen. Allm erwärmt sich die Masse beim Umschütteln, weshalb man kühlt. Darauf man die oben schwimmende, blau gefärbte Schicht ab und schüttel neuem mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure, bis alles zu einem Kr brei wird, welchen man mit Wasser wäscht und durch Umkrystall reinigt.

$$\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CHO \end{matrix} + 2C_6H_6 = \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CH{<}\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{matrix} + H_2O.$$

Die Ausbeute an dem auf diesem Wege sich bildenden Trichlordi äthan ist quantitativ.

[1] *D. R.-P.* 67001. — [2] *D. R.-P.* 72490. — [3] *D. R.-P.* 73946.
[4] *D. R.-P.* 73951. — [5] *B.* 7. 1605. — [6] *B.* 5. 1098.

...er[1] löste in 1 Mol. Chloral 2 Mol. Thymol auf, und brachte unter ...ühlung und Umrühren etwa die vier- bis fünffache Menge Schwefel...e mit einem Drittel ihres Volumens Eisessig verdünnt war, zu.

$$CCl_3-CHO + 2C_{10}H_{13}.OH = CCl_3-CH<{C_{10}H_{12}.OH \atop C_{10}H_{12}.OH} + H_2O.$$

...ch schied sich das Dithymyltrichloräthan als weiche Masse ab, die ...er körnig wurde.

... Aldehyde der Fettreihe verbinden sich also nach v. BAEYERS Unter...en bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure schon bei gewöhn...emperatur mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, indem das Sauer...a der Aldehydgruppe gegen zwei Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht Diese Eigenschaft der Aldehydgruppe zeigt sich aber nicht ohne ... wenn dieselbe mit Benzol in Verbindung tritt; so liefert Formaldehyd ... gröſsten Leichtigkeit Diphenylmethan, während Benzaldehyd ohne ...ung auf Benzol ist. TSCHACHER[2] hat dann gefunden, daſs man ...ndernde Wirkung der Phenylgruppe durch Nitrierung derselben auf...tann, indem Metanitrobenzaldehyd sich mit Benzol, Toluol u. s. w. ...AEYERS Methode leicht kondensieren läſst. Das Benzolkondensations... — Metanitrotriphenylmethan — ist ein langsam krystallisierendes ...hes beim Umkrystallisieren aus Ligroin in Krystallen erhalten wird. ...OLZ[3] hat weiter gefunden, daſs auch der Paranitrobenzaldehyd zu der... Kondensationen brauchbar ist, und benutzt dieses folgender Art, um ...monitroparatriphenylmethan oder seinen Homologen zu kommen. Er ... B. 5 Teile Paranitrobenzaldehyd und 20 Teile Benzol (Toluol, Xylol) Teilen konzentrierter Schwefelsäure, und läſst unter häufigem Schütteln ...öhnlicher Temperatur so lange stehen, bis der Paranitrobenzaldehyd ...nden ist, was bei Anwendung kleinerer Mengen bis zu zwei Tagen ... Nach dem Zusatz von Wasser wird dann das Benzol abdestilliert, ausgeschiedene Mononitrotriphenylmethan aus Alkohol umkrystallisiert.

$$C_6H_4(CHO)(NO_2) + 2C_6H_6 = H-C(C_6H_5)_2(C_6H_4NO_2) + H_2O.$$

...t der Nitrobenzaldehyde verhält sich auch der Dichlorbenzaldehyd. ...ärmt man 60 Teile Monomethyl-o-toluidin mit 44 Teilen Dichlor...yd, 60 Teilen Alkohol und 25 Teilen Schwefelsäure unter Rühren 24 Stunden auf dem Wasserbade, so hat sich Dimethyldiamido...ichlorphenylmethan[4] gebildet

...7. 1197. — [2] *B.* 19. 2463. — [3] *D. R.-P.* 40340. — [4] *D. R.-P.* 71370.

$$2\,C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH.CH_3} + C_6H_3.Cl_2.CHO = H{-}C{\lt}\begin{matrix}C_6H_3.CH_3.NH.CH_3\\C_6H_3.Cl_2\\C_6H_3.CH_3.NH.CH_3\end{matrix} + H_2O$$

Zur Isolierung dieser Leukobase übersättigt man hierauf mit Natron, treibt die eventuell unangegriffenen Öle mit Wasserdampf ab, und kocht das zurückbleibende Kondensationsprodukt wiederholt mit Wasser aus. Oxydation zum Farbstoff siehe beim Bleisuperoxyd.

Auch sonstige Nebengruppen erhöhen die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe, wie wir das z. B. bei der Aldehydosalicylsäure sehen.

Erhitzt man z. B. 5,9 kg o-Aldehydosalicylsäure[1]

$$C_6H_3{<}\begin{matrix}OH\ (1)\\COOH\ (2)\\CHO\ (6)\end{matrix} + C_6H_5.N.(CH_3)_2 = H{-}C{\lt}\begin{matrix}C_6H_3{<}^{OH}_{COOH}\\C_6H_4.N.(CH_3)_2\\C_6H_4.N.(CH_3)_2\end{matrix} + H_2O$$

mit 9,2 kg Dimethylanilin und 4 kg konzentrierter Schwefelsäure einen Tag lang auf 90°, so kondensieren sich diese miteinander. Die Masse wird dann mit Sodalösung alkalisch gemacht, das überschüssige Dimethylanilin im Dampfstrom übergetrieben und der Rückstand mit Salzsäure übersäuert. Man filtriert hierauf von geringen Mengen unveränderter o-Aldehydosalicylsäure und neutralisiert mit Alkalikarbonat, wobei die Leukokarbonsäure die Tetramethyldiamidotriphenylmethanoxykarbonsäure ausfällt. Dieselbe stellt nach dem Trocknen ein graublaues Pulver dar, das in Alkalihydraten und Säuren leicht löslich ist. Die Oxydation dieser Leukobase zum Farbstoff erfolgt mittels eines Superoxyds in einer der im Kapitel „Oxydation" zu beschreibenden Arten.

Konzentrierte Schwefelsäure kondensiert auch aromatische Aldehyde mit Aceton, und solchen Abkömmlingen des Acetons, in denen sein hierfür unbedingt erforderlicher Rest $CH_3{-}CO{-}CH_2$ noch enthalten ist. Wird Salicylaldehyd mit Aceton gemischt, und sodann in die mittels Eis gekühlte Mischung die entsprechende Menge Schwefelsäure unter fortwährendem Rühren in kleinen Mengen und solchen Zeitintervallen eingetragen, dafs die Temperatur der Flüssigkeit 25° nicht übersteigt, so erhält man eine dunkelrote Flüssigkeit, aus welcher sich, wenn sie unter stetigem Umrühren in viel Wasser gegossen wird, ein violetter breiartiger Niederschlag abscheidet, der in Wasser beinahe unlöslich ist. Der gut ausgewaschene Niederschlag ist das Kondensationsprodukt und wird getrocknet.

Bei Anwendung von Chloraceton erhält man

$$C_6H_4{<}^{OH}_{CHO} + CO{<}^{CH_2Cl}_{CH_3} = C_6H_4{<}^{OH}_{CH=CH-CO-CH_2Cl} + H_2O$$

das entsprechende gechlorte Produkt. Auch mit Methylbutylketon, Lävulinsäure u. s. w. vollzieht sich daher die Reaktion.

Wenn wir anzugeben hatten, dafs Benzaldehyd sich durch Schwefelsäure nicht mit Kohlenwasserstoffen kondensieren läfst, so zeigt die folgende Angabe, dafs er sich aber z. B. mit Phenolen, wie Thymol, wohl vereinigen läfst.

Versetzt man eine Mischung von 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Thymol und 10 ccm Schwefelsäure (aus 4 Vol. Säure und 1 Vol. Wasser bereitet)

[1] *D. R.-P.* 80950. — [2] *D. R.-P.* 110520.

man die ersten 5 ccm tropfenweise, und nach einigem Erkalten die t 5 ccm unter Umschütteln zufügt, so erstarrt das Ganze zu Krystallen thymylphenylmethan:

$$C_6H_5-CHO + 2C_{10}H_{13}.OH = C_6H_5-CH<^{C_{10}H_{12}.OH}_{C_{10}H_{12}.OH} + H_2O.$$

te 68 statt 73 g.

e Brauchbarkeit der Schwefelsäure für Ketonkondensationen zeigt uns ns.

TTINGER[1] kam zur α-Diphenylpropionsäure (Methyldiphenylessigsäure), in das zehnfache Volumen auf -10^0 abgekühlter konzentrierter lsäure Brenztraubensäure vorsichtig eintröpfelte, so dafs die Temperatur ber 0^0 stieg, dann Benzol zugab und umschüttelte. Das Benzol ge- urch die kalte Säure.

$$CH_3-CO-COOH + 2C_6H_6 = {}^{CH_3}_{C_6H_5}>C<^{COOH}_{C_6H_5} + H_2O.$$

man hierauf das Gefäfs aus der Kältemischung, so ist die Reaktion Jmschütteln bald beendigt, bevor die Temperatur der Flüssigkeit noch erreicht. Oberhalb dieser tritt tiefer greifende Zersetzung ein.

ne Kondensation zwischen Aldehyd und Phenol mufsten wir bereits sammenhanges halber anführen. Weitere Phenolkondensationen von il gröfster technischer Wichtigkeit lernen wir nunmehr kennen.

'ir erfuhren bereits in der Einleitung dieses Kapitels, mit welcher gkeit sich, ohne dafs ein Kondensationsmittel nötig ist, die tetraalky- Benzhydrole mit Aminen vereinigen. Während auch schon besprochen dafs zur Kondensation zwischen Benzhydrol selbst und Benzol Phos- reanhydrid notwendig ist, vereinigen sich die tetraalkylierten Diamido- lrole mit den Halogen- und Nitrosubstitutionsprodukten der aromatischen wasserstoffe, auf die sie direkt kaum wirken, besonders gut in Gegen- on konzentrierter Schwefelsäure zu Leukoverbindungen. Dieses wurde iert beim Monochlorbenzol, o-Chlortoluol, p-Chlortoluol, o-Nitrotoluol, toluol u. s. w., und zwar reagieren die Haloidbenzole bezw. -toluole mit raalkylierten Diamidobenzhydrolen in Gegenwart von konzentrierter elsäure von 66^0 B. bereits bei gewöhnlicher Temperatur, während sich toluol erst bei 110—120^0, p-Nitrotoluol bei 180—190^0 mit den en kondensieren. Wird in den letzten beiden Fällen anstatt der Säure $;^0$ B. monohydratische Säure verwendet, so reagieren die betreffenden nenten ebenfalls schon bei 100^0 bezw. bei 150—160^0.

kg Tetramethyldiamidobenzhydrol werden z. B. mit 5 kg Paranitro- fein verrieben und ohne Abkühlung in 45 kg monohydratische Schwefel- nter Umrühren eingetragen.

$$^{N-C_6H_4}_{N-C_6H_4}>C<^{OH}_{H} + C_6H_4<^{NO_2}_{CH_3} = ^{(CH_3)_2N-C_6H_4}_{(CH_3)_2N-C_6H_4}>C<^{C_6H_3<^{NO_2}_{CH_3}}_{H} + H_2O.$$

sse erwärmt sich dabei auf ca. 90^0 und zeigt eine braungelbe Farbe. nählichem Erhitzen auf 150—160^0 unter stetigem Umrühren geht die ıne Farbe in ein helleres Rötlichbraun über. Es ist dies das Zeichen,

. 14. 1595. — [2] *D. R.-P.* 63743 u. 60606.

dafs die Kondensation beendet ist. Wenn eine Probe, in Wasser gelöst, mit essigsaurem Natrium und Essigsäure versetzt und erwärmt, keine blaue Färbung mehr zeigt, wird das Ganze in viel Eiswasser gegossen, nach einiger Zeit abfiltriert. Das überschüssig angewendete p-Nitr bleibt dabei auf dem Filter zurück, während aus dem Filtrat zunächst Neutralisieren mittels Natronlauge schliefslich durch Zusatz von essig Natrium die entstandene Leukobase in grünlichen Flocken ausgefällt.

Während man durch Zusammenschmelzen von Phtalsäurean $C_6H_4<^{CO}_{CO}>O$ mit Resorcin $C_6H_4<^{OH}_{OH}$ das Fluorescein $C_{20}H_{10}O_5$ erhält (siehe Seite 657), läfst sich das Rhodamin $C_{20}H_{10}O_3.(NH_2)_2$ durch direktes Zusammenschmelzen von Phtalsäure mit 2 Mol. m-phenol $C_6H_4<^{OH}_{NH_2}$ darstellen. Hier ist zum Schutze der Amidogru Mitwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in starkem Übersch forderlich.

Man trägt z. B., um zum ersten Gliede der Rhodaminreihe zu k 1,4 kg krystallisiertes salzsaures m-Amidophenol[1] in 10 kg Schwefelsä 66° B. nach und nach unter fortwährendem Umrühren ein, setzt na ständig erfolgter Auflösung 2 kg Phtalsäureanhydrid hinzu und erhitzt 3—4 Stunden auf 180—190°.

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>O + 2.C_6H_4<^{OH}_{NH_2} = C_{20}H_{10}O_3<^{NH_2}_{NH_2} + 2H_2O.$$

Nach dem Erkalten wird die dunkel rotbraune Schmelze in ca. 8 Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit Kochsalz gefällt. Nach stündigem Stehen wird das krystallinisch ausgeschiedene salzsaure Rh abfiltriert und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heifsem sa haltigem Wasser vollends gereinigt.

Hat man aber im Metaamidophenol die beiden Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt, so kann die Herstellung des sich alsdann erge Tetramethylrhodamins wieder durch direktes Zusammenschmelzen der ponenten erfolgen. Zur Darstellung desselben erhitzt man einfach in mit Rührwerk versehenen emaillierten Kessel mittels eines Ölbade Mischung von 10 kg Dimethyl-m-amidophenol mit 12 kg Phtalsäurean bei möglichst verhindertem Luftzutritt während 4—5 Stunden auf 170- Das krystallinische metallisch grüne Schmelzprodukt besteht haupts aus dem phtalsauren Salz des Tetramethylrhodamins, welches aus umkrystallisiert wird.

Mit Derivaten der Naphtalinreihe scheinen solche Kondensationen leicht zu verlaufen. So mischte Königs[2] 40 g Dihydronaphtalin m Phenol, 40 ccm reiner Schwefelsäure und 40 ccm Eisessig unter Ab und liefs unter häufigem Umschütteln das Gemisch 24 Stunden stehe hierbei die Produkte zugleich Gelegenheit hatten, sich zu acetylieren, so die Acetylgruppen hernach durch mehrstündiges Kochen mit alkoho Kali wieder abgespalten werden. Überhaupt ist die Reinigung des i Menge von 70% durch einfache Addition entstandenen Tetrahydro phenols $C_{10}H_{11}—C_6H_4—OH$ eine recht umständliche.

[1] *D. R.-P.* 44002. — [2] *B.* 24. 180.

[M]an sieht hieraus, daſs, wenn derartige Kondensationen ein Lösungs[mittel f]ür das Ausgangsmaterial oder ein Verdünnungsmittel erfordern, man [E]ssig womöglich nicht wählen wird, sondern ein Mittel, welches Neben[reaktion]en nicht zu veranlassen vermag.

[Di]e Überführung der von uns bei den Aluminiumchloridsynthesen kennen [gelernt]en Chlorbenzoyl-o-benzoesäure in Chloranthrachinon[1] zeigt uns die [Brauch]barkeit der Schwefelsäure für innere Kondensationen.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CO.C_6H_4Cl\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_3Cl + H_2O.$$

[Zur A]usführung der in der Gleichung wiedergegebenen Reaktion wird 1 Teil [Säure] in 10 Teilen Schwefelsäure von 66° B. gelöst und einige Stunden [auf 15]0—160° erhitzt. Nach dem Erkalten gieſst man die Masse in Wasser, [wora]f sich das Chinon ausscheidet. Man filtriert, wäscht zuerst mit Wasser, [dann] mit verdünnter Sodalösung, schlieſslich wieder mit Wasser nach und [trockn]et das Produkt. Was an der Reaktion besonders auffällt, ist, daſs die [na]heliegende Abspaltung von Salzsäure hier nicht eintreten soll.

[I]n gleicher Weise werden die p-Methoxy-o-benzoylbenzoesäure[2] und die [Meth]oxybenzoylbenzoesäure,[3] unter dem Einfluſs heiſser Schwefelsäure in [die en]tsprechenden Anthrachinone umgewandelt, und entsprechend verhalten [si]ch andere substituierte Benzoylbenzoesäuren, besonders die Dialkyl[amido]benzoylbenzoesäuren.[4] Dazu löst man z. B. 1 Teil Dimethylamido[benzo]ylbenzoesäure[5] in 5—10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt. [...] Minuten hindurch hält man diese Lösung auf 175°, womit die Um[setzun]g beendigt ist.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.C_6H_4.N(CH_3)_2\\COOH\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_3.N(CH_3)_2 + H_2O.$$

[Man] isoliert das Anthrachinonderivat, indem man die Lösung in Wasser [gießt] und den entstandenen Niederschlag abfiltriert.

Miller und Rohde[6] erhielten, indem ihnen, wie bei anderen Hydrindon[synthes]en, konzentrierte Schwefelsäure als Kondensationsmittel diente, aus [Phe]nylhydrozimtsäure $C_6H_5—CH_2—C\!\begin{matrix}/H\\ C_6H_5\\ \backslash COOH\end{matrix}$ das Phenylhydrindon zufolge [der G]leichung:

$$\begin{matrix} & CH & & CH_2 & & \\ HC & & C & & & \\ & & & & C<\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix} & \\ HC & & CH & & & \\ & CH & & C & & \\ & & & (HO)CO & & \end{matrix} = \begin{matrix} & CH & & CH_2 & \\ HC & & C & & \\ & & & & C<\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix} \\ HC & & C & & \\ & CH & & CO & \end{matrix} + H_2O.$$

[J]e 10 g der getrockneten und pulverisierten Phenylhydrozimtsäure wurden [in 10]g konzentrierte Schwefelsäure bei 140° eingetragen, einige Augenblicke —

[1] *D. R.-P.* 75288. — [2] *Ann.* 234. 239. — [3] *B.* 28. 312. — [4] *B.* 27. R. 655. — [5] *D. R.-P.* 108837. — [6] *B.* 25. 2096.

bis zur Lösung — damit geschüttelt und dann die braune schl
Flüssigkeit auf gestoſsenes Eis gegossen. Die Menge des letzteren wi
bemessen, daſs sie das Dreifache der bei der Wiederholung des Pr
insgesamt verwendeten Schwefelsäure betrug.

Die resultierende milchige Flüssigkeit scheidet das gebildete I
hydrindon beim Stehen in weiſsen, krystallinischen, ätherlöslichen Flod
Daneben ist ein Öl vorhanden, welches zum Vorschein kommt, we
die Flüssigkeit mit Äther ausschüttelt. Das Phenylhydrindon geht i
Lösung, während sich das in Äther unlösliche Öl als dünne Schicht z
den Äther und den wässerigen Teil der Flüssigkeit einschiebt. Beim
wird das Öl allmählich krystallinisch.

Durch Destillation der zur Entfernung saurer Bestandteile zunä
Soda und dann mit Wasser gewaschenen ätherischen Lösung erhält i
Phenylhydrindon im Rückstand als ein dickes gelbliches Öl, das beim
zu einer fast weiſsen krystallinischen Masse erstarrt. Die Ausbeute
im Mittel etwa 30 % vom Gewicht der angewandten Phenylhydrozi

Bei solchen inneren Kondensationen setzen manche Phosphorsäur
rauchende Schwefelsäure zu.

Daſs verdünnte Schwefelsäure für Kondensationen der konze
vorzuziehen sein kann, ergiebt sich z. B. aus den Arbeiten BISTRZYC
OEHLERTS,[2] die sich mit Kondensationsprodukten von o-Aldehydsä
Phenolen beschäftigen.

Vorher war nur eine o-Aldehydsäure, nämlich die Opiansäure
$\overset{1.2}{(OCH_3)_2}\overset{3}{CO_2H}.\overset{4}{CHO}$, von LIEBERMANN und SEIDLER[3] bei Gegenw
konzentrierter Schwefelsäure mit Phenol kondensiert worden und si
dabei einen Körper erhalten, den sie Opiaurin nennen und als Oxy
produkt eines in erster Phase entstehenden Leukopiaurins:

$$(CH_3O)_2C_6H_2{<}{}^{CO_2H}_{CHO} + 2\,C_6H_5OH = H_2O + \underset{\text{Leukopiaurin}}{(CH_3O)_2C_6H_2{<}{}^{CO_2H}_{CH(C_6H_4OH)_2}}$$

betrachten.

In der Absicht, diese Reaktion etwas eingehender zu studieren
trugen sie sie zunächst auf die einfachste o-Aldehydsäure, die Phtal
säure, $C_6H_4{<}{}^{COOH}_{CHO}$.

In einigen orientierenden Vorversuchen gelang es ihnen nun festz
daſs der Verlauf der Reaktion wesentlich bedingt wird durch die I
tration der als Kondensationsmittel verwendeten Schwefelsäure. Besitzt
die von LIEBRMANN und SEIDLER benutzte Konzentration von 66
entstehen aus der Phtalaldehyd- wie aus der Opiansäure gefärbte Verbi
mit Phenolen. Verwendet man dagegen eine Schwefelsäure von h
73 %, so gelangt man zu farblosen Verbindungen.

In 20 g am besten auf etwa -10^{0} abgekühlte 73prozentige S
säure trugen sie ein fein zerriebenes Gemisch von 5 g Phtalaldel
und 4 g Phenol in kleinen Portionen, unter Umrühren ein. Die M

[1] *Ann.* 234. 241. — [2] *B.* 27. 2632. — [3] *B.* 20. 873.

rerkorkten Kölbchen 12 Stunden im Eisschrank stehen, wurde dann innig verrieben und unter Umrühren mit $^1/_2$ Liter Wasser über- [ach einigen Stunden, in denen die anfangs oft halbfeste Masse fest ist, wird sie mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen und auf m Porzellan getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 60 % der en. Sie sinkt bei Anwendung einer verdünnteren Schwefelsäure. n ein grofser Überschufs von Phenol angewendet wird, verläuft die in der gleichen Weise.

erhaltene Rohprodukt krystallisiert aus seiner Lösung in heifsem ei langsamem Zusatz von heifsem Wasser in weifsen, zu Büscheln Nädelchen. Hatte die Phtalaldehydsäure sich wie ein wahrer rerhalten, so war ein Reaktionsprodukt von der Formel

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}COOH\\CH(C_6H_4OH)_2\end{matrix} = C_{20}H_{16}O_4$$

m.

e die Säure aber in ihrer desmotropen Form

$$C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\CH.OH\end{matrix}\right\rangle\!O \quad ,$$

o war für das Kondensationsprodukt die Formel

$$C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\CH.C_6H_4OH\end{matrix}\right\rangle\!O \qquad = C_{14}H_{10}O_3$$

ılich, und die Untersuchung ergab dann, dafs dieser letztere Körper, henylphtalid, entstanden war.

: Ergebnisse veranlafsten wiederum später LIEBERMANN,[1] bei seinen zu einer Kohlenstoffsynthese zwischen Opiansäure und Hydro- ınd damit zum Narkotin nach der Gleichung:

$$)CH_3)_2\!\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\CH.OH\end{matrix}\right\rangle\!O + C_{12}H_{15}NO_3 \;=\; H_2O + C_6H_2(OCH_3)_2\!\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\CH.C_{12}H_{14}NO_3\end{matrix}\right\rangle\!O$$

$_{13}NO_7$) zu gelangen, sich jetzt ebenfalls verdünnter Schwefelsäure en, indem er fand, dafs sie sich hierzu vortrefflich eignet. Auch e eine Schwefelsäure von etwa 73 % Gehalt an H_2SO_4, welche er soviel konzentrierter anwendete, als die benutzte Menge Base zur ng in ihr Sulfat Schwefelsäure beansprucht. Man trägt die fein Mischung von Opiansäure und Hydrokotarnin, welche offenbar n Salzbildung zusammenbackt, in ihr $2^1/_2$ faches Gewicht dieser ure, die durch eine Kältemischung abgekühlt ist, ziemlich schnell ı man für eine gute Durchmischung der Masse sorgt, die sich so färbt. Man läfst über Nacht im Eisschrank stehen, und trägt Produkt in Eiswasser ein. Gewöhnlich fällt noch etwas unveränderte e aus, die man durch Filtration zurückgewinnt. Das Filtrat wird rschüssige Sodalösung krümlig gefällt. Diese Fällung läfst sich

---

[1] 9. 184.

sehr gut aus Alkohol umkrystallisieren, in dem die Verbindung in de
hitze stark löslich, in der Kälte fast unlöslich ist. Die Ausbeute läſst
zu wünschen übrig. Er bezeichnet die Verbindung, welche mit dem N
gleich zusammengesetzt ist, als Isonarkotin.

Auch in der neueren Patentlitteratur begegnen wir der verdünnte
als Kondensationsmittel, und wird sie auch dort vielleicht bald zu g
Bedeutung gelangen.

So sollen 27,5 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol[1] mit 22,3 kg α a
tylaminsulfosäure in einer Lösung von 20 kg Schwefelsäure von 66
500 Liter Wasser so lange auf ca. 80° erhitzt werden, bis kein Hydr
nachzuweisen ist und sich eine Probe glatt in Soda auflöst. Die
gefärbte Lösung läſst man erkalten, wobei sich das Kondensationspr

N(CH$_3$)$_2$ … H—C—OH + NH$_2$ … SO$_3$H = H—C … NH$_2$ … SO$_3$H + H$_2$O … N(CH$_3$)$_2$

also eine Sulfosäure, in der die Amidogruppe des Naphtalinkerns
Orthostellung zum Methankohlenstoff befindet, in schwach gelb g
Krystallen abscheidet. (Siehe den Ersatz dieser Amidogruppe du
Sulfogruppe im Kapitel „Sulfieren".)

Nach Täuber kann die verdünnte Schwefelsäure nach Art der S
(siehe dort) bei seiner Synthese eines Karbazolderivats verwandt werd
erhitzt dazu 1 Teil schwefelsaures m-Diamidobenzidin mit 5 Teilen
zentiger Schwefelsäure im geschlossenen Gefäſs auf 180°. Nach dem
findet man in demselben das schwefelsaure Diamidokarbazol

H$_2$N— … —NH$_2$ (NH$_2$ NH$_2$) = H$_2$N— … —NH$_2$ (NH)

als schwach grau gefärbte krystallinische Masse ausgeschieden.

Im Anschluſs daran, daſs Dimethylamidooxybenzoylbenzoesäure[3]
Resorcin durch 50 prozentige Schwefelsäure kondensieren läſst, wurde
gefunden, daſs nicht nur Resorcin, sondern auch dessen Mono- und
äther mit genannter Ketonsäure unter Bildung von „Rhodoläthern" in
treten. Die Tendenz zur Rhodolbildung ist eine so stark ausgesproch
bei Anwendung von Monomethylresorcin der Methankohlenstoff der

[1] *D. R.-P.* 97286. — [2] *D. R.-P.* 58165. — [3] *D. R.-P.* 85931 u. 1084
[4] *D. R.-P.* 122289.

die Parastelle zur alkylierten Hydroxylgruppe aufsucht und daſs sogar ...st so indifferente Dimethylresorcin unter Abspaltung von Methyl- ... in glatter Weise reagiert.

$$\text{ClH}\,(CH_3)_2N\text{-}C_6H_3(OH)\text{-}CO\text{-}C_6H_4\text{-}COOH + CH_3.O\text{-}C_6H_4\text{-}O.CH_3$$

$$= \text{Cl}\,(CH_3)_2N\text{-}C_6H_3{<}^{O}_{C(C_6H_4.COOH)}{>}C_6H_3\text{-}O.CH_3 + CH_3.OH + H_2O.$$

...n werden z. B. 28,5 kg Dimethylamidooxybenzoylbenzoesäure in 180 kg ...wefelsäure von 66° B. und 90 kg Wasser gelöst und wird alsdann eine Lösung ... 12,4 kg Monomethylresorcin oder 13,8 kg Dimethylresorcin in ca. 50 kg ...hylalkohol zugefügt. Nach sechsstündigem Erwärmen auf dem Wasser-... ist die Reaktion beendet. Man gieſst hierauf in Wasser, wobei das ...densationsprodukt zuerst als Harzmasse ausfällt, die jedoch nach mehr-...digem Rühren zu einer Krystallmasse erstarrt.

Die Kondensation mit verdünnter Schwefelsäure hat auch zum künst-...en Jasminöl geführt. VERLEY[1] erhitzt dazu im Wasserbade 50 g Phenyl-...kol, 500 g Wasser, 125 g Schwefelsäure von 66 $^0/_0$ und 100 g Formaldehyd ... 40 $^0/_0$, worauf nach kurzer Zeit ein Öl auf der Oberfläche des Reaktions-...isches schwimmt. Nach Extraktion mit Äther wird es im Vakuum rekti-...ert. Es ist wohl Methylenphenylglykoläther, der nach der Gleichung

$$C_6H_5\text{—}\underset{OH}{CH}\text{—}\underset{OH}{CH_2} + HCHO = C_6H_5\text{—}\underset{O}{CH}\text{—}\underset{O}{CH_2}{\scriptstyle(>HCH)} + H_2O$$

...standen ist. Man kann in dieser Synthese sowohl das Phenylglykol wie ... Formaldehyd durch Homologe ersetzen, was zu homolgen Produkten führt.

Daſs die Schwefelsäure neben der Kondensation zugleich sulfierend wirken ...n, kann nichts Auffallendes haben. So fanden BESTHORN und JAEGLÉ,[2]

---

[1] *D. R.-P.* 109176. — [2] *B.* 27. 911.

dafs im Gegensatz zum Anilid des Benzoylacetons, welches sich gl[illegible] Schwefelsäure zum Chinolinderivat kondensieren läfst, wenn ma[illegible] Methoxybenzoylacetonen ausgeht, man sulfierte Methoxyphenylchinal[illegible] hält, was offenbar durch die Anwesenheit des leicht sulfierbaren A[illegible] bedingt ist.

So wirkt also konzentrierte Schwefelsäure auf die Anilide der oxybenzoylacetone

$$CH_3O-C_6H_4-CO-CH_2-C\lessdot^{CH_3}_{N.C_6H_5}$$

so ein, dafs z. B. eine Sulfosäure des 3-Methoxyphenylchinaldins e[illegible]

$$C_6H_3<^{SO_3H}_{O.CH_3} \text{ (Chinolinring, N, } CH_3\text{)}$$

welche beim Kochen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure sowohl gruppe als auch das Methyl des Methoxyls verliert und in

$$C_6H_4.OH \text{ (Chinolinring, N, } CH_3\text{)}$$

γ-Phenolchinaldin übergeht.

Die Gewinnung des Phenolchinaldins gestaltet sich danach folg[illegible]

Je 18 g des Anilids des p-Methoxybenzoylacetons werden in 10[illegible] konzentrierte Schwefelsäure allmählich eingetragen und die Lösung Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, bis eine Probe sich in Wasser[illegible] Die Masse wird jetzt in Eiswasser gegossen und über Nacht stehen Von einem hierbei abgeschiedenen krystallinischen Nebenprodukt (3—[illegible] abfiltriert und zum Filtrat ein Überschufs von Bariumkarbonat ge[illegible] unlöslichen Bariumverbindungen werden heifs abfiltriert und mit Wasser tüchtig nachgewaschen. Aus dem stark eingeengten Filtrat sich beim Erkalten das Bariumsalz in Krystallnadeln ab.

Versetzt man die heifse Lösung des Bariumsalzes mit der zum [illegible] des Baryts nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure und filtriert [illegible] geschiedenen Bariumsulfat ab, so scheidet sich beim Erkalten des Fi[illegible] freie Methoxyphenylchinaldinsulfosäure in feinen weifsen Nädelchen durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure das γ-Paraphenolchinaldin [illegible]

Die Möglichkeit, mit der Kondensation zugleich eine Oxydatio[illegible] binden, ist zuerst in einem Patente[1] ausführlich behandelt und [illegible] CARO[2] wissenschaftlich durchgearbeitet worden.

Durch das Patent wurde eine Methode bekannt, nach welcher m[illegible] oder durch Zwischenstufen aus der Salicylsäure $C_6H_4<^{OH}_{COOH}$ oder

[1] *D. R.-P.* 49970. — [2] *B.* 25. 939.

H$_3$ — $C_6H_3<^{OH}_{COOH}$ und Methylalkohol oder Formaldehyd bezw. Me-
die Aurintrikarbonsäure und deren Methylhomologe darstellen kann.
der Darstellung können zwei Wege dienen: 1. ein direkter, für die
ikarbonsäure, indem 3 Mol. Salicylsäure mit 1 Mol. Methylalkohol
ldehyd, Methylal) vermittelst konzentrierter Schwefelsäure und Natrium-
ls Oxydationsmittel nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_4(OH)CO_2H + CH_3OH + O_3 = C\begin{cases} C_6H_3(OH)CO_2H \\ C_6H_3(OH)CO_2H \\ C_6H_3CO_2H \\ O \end{cases} + 4\,H_2O$$

intrikarbonsäure kondensiert werden, und 2. einen indirekten für die
g der methylhomologen Aurintrikarbonsäure, indem zuerst als Zwischen-
durch Kondensation von 2 Mol. Salicylsäure mit 1 Mol. Formaldehyd
enwart konzentrierter Salzsäure nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_4(OH)CO_2H + CH_2O = CH_2\begin{cases} C_6H_3(OH)CO_2H \\ C_6H_3(OH)CO_2H \end{cases} + H_2O$$

iphenylmethandikarbonsäure dargestellt und diese dann mit 1 Mol.
nsäure vermittelst Natriumnitrits und konzentrierter Schwefelsäure kon-
t wird nach der Gleichung:

$$\begin{cases} H_3(OH)CO_2H \\ H_3(OH)CO_2H \end{cases} + C_6H_3(OH)(CO_2H)CH_3 + O_2 = 2\,H_2O + C\begin{cases} C_6H_3(OH)CO_2H \\ C_6H_3(OH)CO_2H \\ C_6H_2(CH_3)CO_2H \\ O \end{cases}.$$

Die zweite Reaktion wird folgendermaſsen ausgeführt. 2 Teile Methylen-
ylsäure werden gut gemischt mit 1 Teil Salicylsäure in eine Nitrose
3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 1 Teil Natriumnitrit unter
m Umrühren in einer Reibschale eingetragen. Die dicke, metallisch
nde Reaktionsmasse wird in kaltes Wasser eingegossen, abgesaugt,
holt mit Wasser ausgekocht, in Alkali gelöst und mit Salzsäure gefällt.
fällte Produkt wird nach der Methode gereinigt, die ZULKOWSKY[1] für das
angegeben hat. Die Verbindung wird dazu in Alkali gelöst, die Lösung
atriumbisulfit bis zur Entfärbung versetzt und mit Salzsäure neutra-
Dabei fällt bei teilweisem Neutralisieren zuerst die Schwefligsäure-
dung der Aurintrikarbonsäure in Form eines hellen amorphen Pulvers
während Harze in Lösung bleiben. Beim Liegen an der Luft verliert
hwefligsäureverbindung einen Teil ihrer schwefligen Säure, indem sie
abei rötet. Durch Erwärmen auf 100° wird die schweflige Säure voll-
g entfernt, wobei die Aurintrikarbonsäure als rotes, metallglänzendes
hinterbleibt. Aus heiſsem 50 prozentigem Alkohol scheidet sie sich
Erkalten in reinem Zustande aus.

iese Darstellung und Reinigungsmethode ist für alle Aurine anwendbar.
ält man z. B. die Dioxyaurintrikarbonsäure durch Kondensation von

---

[1] Ann. 202. 200.

1 Mol. Methylendiresorcylsäure mit 1 Mol. Salicylsäure unter gleich[zeitiger]
Oxydation nach dem gleichen Verfahren.

$$CH_2\begin{cases}C_6H_2(OH)_2CO_2H\\C_6H_2(OH)_2CO_2H\end{cases} + C_6H_4(OH)CO_2H + O_2 = C\begin{cases}C_6H_2(OH)_2CO_2H\\C_6H_2(OH)_2CO_2H\\C_6H_3CO_2H\end{cases}\! \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\, + 2H_2O$$

(mit O-Brücke zwischen C und $C_6H_3CO_2H$)

Wir schliefsen hier nunmehr der SKRAUPsche Chinolinsynthese a[ls]
Kondensation an, bei welcher, behufs Verbesserung der Ausbeute d[er]
die Reaktion aus dem Amidokörper disponibel werdende Wasserstoff [gleich-]
zeitig oxydiert wird. Fast 20 Jahre hat man in den für jeden Fall
gewählten Nitroverbindungen das beste Oxydationsmittel gesehen,
Jahre 1896 KNÜPPEL in der Arsensäure ein weit besseres Mittel fa[nd].

Der Kolorist PRUD'HOMME[1] teilte 1877 mit, dafs Nitroalizarin b[eim Er-]
hitzen mit Glycerin und Schwefelsäure einen blauen Farbstoff gäbe.
äufserte sich dann gelegentlich einer Untersuchung dieses Alizarinblaus,
inzwischen BRUNK nach einem technisch verwertbaren Verfahren du[rch Ein-]
wirkung eines Gemisches von Glycerin und Schwefelsäure bei höhe[rer Tem-]
peratur auf Alizarin und Nitroalizarin erhalten hatte, dahin, dafs nac[h]
Untersuchungen das Glycerin beim Erhitzen mit Nitroalizarin und S[chwefel-]
säure nicht nur reduzierend[2] wirke, sondern gleichzeitig eine höchst [merkwür-]
bare Synthese veranlasse (siehe auch Seite 629), die sich durch die Gl[eichung]

$$\underset{\text{Nitroalizarin}}{C_{14}H_7O_4(NO_2)} + \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} = C_{17}H_9NO_4 + 3H_2O + O_2$$

ausdrücken lasse, und dafs der Körper $C_{17}H_9NO_4$ chinolinartiger Na[tur sei,]
da er bei der Destillation mit Zinkstaub keinen Kohlenwasserstoff, [sondern]
Anthrachinolin liefere. SKRAUP[3] sah sich dadurch veranlafst, die konden[sierende]
Wirkung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Glycerin auf Nitrobenz[ol, den]
einfachsten Nitrokörper, zu untersuchen, welchem er Anilin zufügte, u[m dem]
frei werdenden Sauerstoffe etwas leicht Oxydierbares darzubieten, das i[hrer-]
seinerseits dabei in Chinolin übergehen konnte,

$$C_6H_5.NH_2 + C_3H_8O_3 = \underset{\text{Chinolin}}{C_9H_7N} + 2H_2O + H_2,$$

und kam auf diese Art nach der Gleichung

$$C_6H_5.NH_2 + 2C_3H_8O_3 + C_6H_5.NO_2 = 2C_9H_7N + 7H_2O + O$$

wirklich zum Chinolin.

Man mischt 144 Teile Nitrobenzol mit 216 Teilen Anilin, 600 [Teilen]
Glycerin (spezifisches Gewicht 1,24) und 600 Teilen Vitriolöl.[4] [Das Gemisch]
wird vorsichtig erhitzt, dann das Erhitzen noch einige Stunden am [Kühler]
fortgesetzt. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, das Nitrobenzol im [Wasser-]
dampfstrom abdestilliert, zum Rückstand Natronlauge gegeben und d[as da-]
durch frei gemachte Chinolin ebenfalls mit Wasserdämpfen überg[etrieben.]
Die Ausbeute beträgt etwa 70% der Theorie.

---

[1] *B.* 11. 522. — [2] *B.* 11. 1646. — [3] *M. Ch.* 2. 141.
[4] *Amerik. Pat.* 241738.

sich bei dieser Synthese Anilin und Nitrobenzol durch Homologe
loge ersetzen lassen, war dadurch die Möglichkeit, die verschieden-
ı Chinolinderivate zu gewinnen, gegeben, und diese Möglichkeit ist
ach den verschiedensten Richtungen hin reichlich ausgenutzt worden.
e Methode giebt wohl beim Chinolin selbst eine gute Ausbeute, aber
Chinolinderivaten, besonders den Nitrochinolinen, findet eine starke
dung statt, so daſs die Ausbeute oft nur eine geringe ist. Von der
t ausgehend, daſs diese Harzbildung wesentlich von der Nitroverbindung
t, hat KNÜPPEL[1] dann versucht, statt derselben ein anorganisches
ionsmittel anzuwenden und in der Arsensäure bezw. Metaarsensäure
em Arsenpentoxyd eines gefunden, welches in den meisten Fällen eine
ute Ausbeute liefert.

s ist selbstverständlich, daſs bei der Darstellung von Chinolin und
inolin unter Anwendung von Nitrobenzol oder Nitrotoluol diese eben-
ur Ausbeute beitragen, namentlich beim Chinolin, das sich glatt bildet,
Ausbeute nach der SKRAUPschen Methode gröſser als nach der Arsen-
ethode, wenn man in beiden Fällen von derselben Menge Anilin aus-
lso das eine Mal das Nitrobenzol nicht mitrechnet. 38 g Anilin und
Nitrobenzol liefern z. B. 40 g Chinolin, während man nach der Arsen-
ethode aus derselben Menge Anilin 35 g Chinolin erhält. Die 24 g
enzol haben also nur ein Plus von 5 g Chinolin erzeugt.

ei der Darstellung des o-Toluchinolins erhält man nach SKRAUP eine
ute von 47 %, bei der Darstellung des Naphtochinolins noch erheblich
r, und SKRAUP bemerkt dazu: Nachdem auch bei Darstellung der
inoline geringere Ausbeuten erzielt wurden als bei der vom Chinolin
t es, daſs allgemein mit steigendem Molekulargewicht sich der Prozent-
rniedrigt. Nach KNÜPPELS Verfahren erhält man aber auch in diesem
eine, wenn auch nicht quantitative, so doch sehr befriedigende Ausbeute,
ir eben erfahren haben. Ebenso ist bei der Darstellung von m- und
ochinolin die Ausbeute nach der SKRAUPschen Methode sehr gering.
und STIEBEL[2] erhielten z. B. bei Anwendung von 10 g Metanitr-
1 g Metanitrochinolin und LA COSTE sagt bezüglich der Darstellung
aranitrochinolins: „Es empfiehlt sich, nicht mehr als 25 g Paranitranilin
inmal zur Reaktion zu bringen, sonst wird die ohnehin schon geringe
ute noch geringer." Auch hier giebt die Arsensäuremethode viel bessere
uten.

Die Reaktion verläuft so, daſs die Arsensäure zu arseniger Säure reduziert
beim Chinolin würde sie also nach der Gleichung erfolgen:

$$2\,C_6H_5NH_2 + 2\,C_3H_8O_3 + 2\,H_3AsO_4 = 2\,C_9H_7N + 11\,H_2O + As_2O_3.$$

Es sei darauf hingewiesen, daſs sich bei der Synthese der Chinolin-
e die Verhältnisse bezüglich des Oxydationsmittels also umgekehrt ge-
haben, wie bei der Synthese des Fuchsins. Bei dieser ging man von
sensäure aus und ersetzte dieselbe später durch Nitrobenzol, bei den
nderivaten ging man von letzterem aus und dann ergab sich, daſs
e oft besser durch Arsensäure ersetzt wird.)

---

[1] *B.* 29. 703. — [2] *B.* 20. 3695.

Zum Chinolin kommt KNÜPPEL so:

76 g Arsensäure, 145 g konzentrierte Schwefelsäure, 155 g Glyc
50 g Anilin werden auf dem Sandbade am Rückflufskühler langsam
Eintritt der Reaktion erhitzt und nach Beendigung derselben
$2^1/_2$ Stunden in mäfsigem Sieden erhalten. Hierauf wird mit Wa
dünnt, mit Natronlauge übersättigt und das Chinolin nebst etwa
griffenem Anilin im Wasserdampfstrome überdestilliert. Das Destil
setzt man mit Salzsäure im Überschufs, fügt dann Natriumnitrit bis
der Geruch nach salpetriger Säure auch beim Umschütteln bleibt, und
bis alles Diazobenzolchlorid zerstört ist. Hierauf übersättigt man
mit Natronlauge, destilliert das Chinolin mit Wasserdampf über und
das Destillat mit Äther. Ausbeute 46 g Chinolin gleich 92 % vom

Das Verfahren zur Darstellung des Orthonitrochinolins ist folgend

$51^1/_2$ g Arsensäure, 100 g konzentrierte Schwefelsäure, 110 g G
und 50 g Orthonitranilin werden auf dem Sandbade am Rückfl
bis zum Eintritt der Reaktion vorsichtig erhitzt. Man mäfsigt nöti
die Heftigkeit der Reaktion durch Herausheben des Kolbens aus dem
bade und erhält die Flüssigkeit nach Beendigung der Reaktion
3 Stunden in gelindem Sieden. Alsdann verdünnt man den Kolbe
stark mit Wasser, läfst längere Zeit stehen und filtriert den brau
Niederschlag ab. Hierauf versetzt man nach und nach mit Natronla
zur alkalischen Reaktion, wobei man die ersten Trübungen abermals ab
Das Orthonitrochinolin scheidet sich, sobald die überschüssige Säure
stumpft ist, hierbei als braune, flockige Masse ab. Der Niederschla
abfiltriert, nachdem er sich im Verlauf von einigen Stunden vollstän
gesetzt hat, und in alkoholischer Lösung durch Kochen mit Tierkohl
reinigt. Die von der Tierkohle abfiltrierte Lösung wird mit Wasser
worauf die ganze Flüssigkeit zu Krystallen von Orthonitrochinolin
Ausbeute 36 g.

Zur Darstellung von Alizarinblau, welches Dioxy-β-anthrachinol
werden in einem ca. 2 Liter fassenden Kolben 17 g Arsensäure in
konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade gelöst und nach
Abkühlen zu der klaren Lösung 45 g Glycerin gebracht und gut
einander geschüttelt. Hierauf bringt man in den Kolben nach und
30 g gut getrocknetes, gepulvertes β-Amidoalizarin unter sorgfältige
schütteln, wobei zum Schlufs die ganze Masse zu einem rötlichen feste
erstarrt. Man erwärmt nun im Ölbade am Rückflufskühler langsam bi
und hält auf dieser Temperatur, bis der feste Brei allmählich erweicht
weiche Brei wird nun nochmals gut durcheinander geschüttelt und dan
sam bis ca. 110° erhitzt. Die Reaktion beginnt bei 108° und verlä
linde und gleichmäfsig. Nach Beendigung der ersten lebhafteren Re
während welcher der Brei in eine dunkelrote Flüssigkeit übergeht, läf
den Kolbeninhalt noch einige Zeit bei 110° stehen, bis die Reaktion au
hat, und giefst die ganze Flüssigkeit in kaltes Wasser. Der Niederschl
nach dem Erkalten abfiltriert, mehrere Male gut mit stark verdünnter Sc
säure ausgekocht und mittels Heifswassertrichters filtriert. Aus dem
Filtrat scheidet sich das schwefelsaure Alizarinblau bald als schwerer
Niederschlag ab. Dieser wird abfiltriert und anhaltend bis zur n
Reaktion gewaschen. Hierbei wird das schwefelsaure Blau zersetzt,

ibt das freie Alizarinblau auf dem Filter als blauer Teig. Dieses lizarinblau kann nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert und zeigt schon nach einmaliger Krystallisation der Schmelzpunkt 270°.

ıſs Körperklassen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure Wasser sen ist namentlich von den Nitrilen lange bekannt. So trugen er und STEPHAN[1] z. B. α-Anilidopropionitril in Schwefelsäure mit der it ein, daſs sich die Flüssigkeit nicht erheblich erwärmte. Nach gem Stehen verdünnten sie das Reaktionsgemisch mit Wasser, wobei nverändertes Ausgangsmaterial mehr ausfiel. Durch Ammoniak schieden rauf das entstandene Amid ab.

$$CH_3-CH(NHC_6H_5)-CN + H_2O = CH_3-CH(NHC_6H_5)-CONH_2.$$

ls BAEYER[2] Propiolsäureester in konzentrierter Schwefelsäure löste und einigem Stehen die Flüssigkeit auf Eis goſs, schied sich ein Öl ab, s sich nach dem Reinigen als Benzoylessigester erwies.

$$\underset{\text{Propiolsäureester}}{C_6H_5-C\equiv C-CO_2C_2H_5} + H_2O = \underset{\text{Benzoylessigester}}{C_6H_5-CO-CH_2-CO_2C_2H_5}.$$

lacetylen, Paranitrophenylpropiolsäure und Amidophenylacetylen ver- sich gegen die konzentrierte Säure ebenso.

Auch FLAWITZKI und KRYLOW[3] erhielten beim Schütteln von Isopropyl- en $(CH_3)_2=CH-C\equiv CH$ mit Schwefelsäure vom spezifischen Ge- 1,64 Methylisopropylketon $(CH_3)_2=CH-CO-CH_3$.

Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe gehen auf diese Art sogar in Alkohole ; was zuerst BOUCHARDAT und LAFONT konstatiert haben. So erhielt LACH[4] aus einem Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ den Essigsäureester des zugehörigen hols $C_{15}H_{25}.OH$, als er nach BERTRAMS[5] Vorschrift 25 g des Kohlen- rstoffs in ein Gemisch aus 1000 g Eisessig, 20 g konzentrierter Schwefel- und 40 ccm Wasser eintrug, und die Lösung 12 Stunden auf dem bade im Kolben erwärmte, worauf er schlieſslich im Dampfstrom erte.

Silber.

Die naheliegende Annahme, daſs feinverteiltes Silber aus halogenisierten dungen leicht die Halogene herausnimmt, und die Reste zusammen- ſst, trifft durchaus nicht ohne weiteres zu. Wenn die Reaktion auch ft zu erreichen ist, so kann sie doch nicht als Allgemeinreaktion gelten. von der Beschaffenheit des feinverteilten Silbers hängt viel ab. Man s sich durch Einwirkung von Zink oder Eisen auf frischgefälltes Chlor- durch Reduktion mit Eisenvitriol, oder durch Reduktion seiner alkali- Lösung mit Traubenzucker darstellen.

o ergeben die zahlreichen Versuche HELLS[6], daſs bei der Einwirkung nverteiltem Silber auf die Äthylester der monohalogenisierten Säuren pathischen Reihe, welche zuerst WISLICENUS[7] als synthetische Methode

---

[1] B. 15. 2035. — [2] *B.* 15. 2705. — [3] *C.* 1878. 262. — [4] *Ann.* 271. 288.
[5] D. *R.-P.* 67255. — [6] *B.* 28. 2439. — [7] *Ann.* 149. 215.

zur Darstellung zweibasischer Säuren angewandt hat, sehr komplizierte
reaktionen verlaufen. Auch die von ihm und WEINZWEIG[1] unt
Wirkung auf Phenylbromessigsäureester ergab durchaus keine glatten Re
Von welchem Einfluſs die Beschaffenheit des Silbers ist, zeigen
HARDS[2] Mitteilungen.

Der Versuch, $\alpha\alpha$-Dithienyl aus α-Bromthiophen oder α-Jodth
mittels Natrium in ätherischer Lösung zu erhalten, schlug völlig fehl,
ein Versuch, bei welchem α-Jodthiophen im Rohr mit Zinkstaub od
Silber (durch Eisensulfat reduziert) erhitzt wurde. Als er aber α-Jodth
mit wenig mehr als der berechneten Menge Silber, welches durch alk
Traubenzuckerlösung reduziert war, erhitzte, erhielt er nach etwa 2stü
Erhitzen auf 190 bis 210° ein Öl, welches sich durch Behandeln mit
vom Jodsilber trennte. Den nach Verdunsten des Äthers verbleib
Rückstand erhitzte er kurze Zeit an der Luft auf 150°, löste in konzent
Schwefelsäure, goſs diese in viel Wasser und destillierte mit Wasserd
wobei in die Vorlage ein bald erstarrendes Öl überging, welches sich a
gesuchte Dithienyl erwies.

GILL[3] fand, daſs o-Chlorbenzalchlorid $C_6H_4<^{CHCl_2}_{Cl}$ durch Metall
fallend schwer angegriffen wird.

Natrium bleibt selbst dann vollkommen blank, wenn es im zugeschm
Rohre 8 Stunden lang bis auf 160° damit erhitzt wird. Gereinigter
staub reagiert, namentlich wenn das Chlorid mit hochsiedendem Ligroi
dünnt ist, bei 100—110° etwas besser, läſst aber teerige Massen ent
aus denen kaum krystallinische Körper isoliert werden können. Ähnlich
Kupfer, doch sind bei diesem die Ausbeuten an faſsbarem Produkte l
Am vorteilhaftesten ist hier die Verwendung staubförmigen Silbers; doch
dasselbe vorher mit der gleichen Menge ausgeglühtem feinem Seesand
mischt sein. Auch von der Wahl des Verdünnungsmittels hängt vi
Nach zahlreichen Versuchen blieb er bei folgendem Verfahren stehen:

Je 15 g o-Chlorbenzalchlorid wurden mit 70 g reinem Methyla
verdünnt, mit einem Gemenge von 25 g molekularem Silber und 25 g
sand versetzt und in Druckfläschchen oder Einschluſsröhren 6 Stunden
auf 95° erhitzt. Die warme, methylalkoholische Lösung wird abfiltriert
Silbersandgemisch mit etwas reinem Holzgeist ausgewaschen und das g
Filtrat im trocknen Luftstrome abgedunstet, bis sich über den bal
schieſsenden Krystallen eine schmierige Masse abzuscheiden beginnt.
Krystalle werden dann gesammelt, in möglichst wenig Äther gelöst, l
äther von 33—55° Siedepunkt bis zu beginnender Trübung hinzugegeben
das Ganze wieder im trocknen Luftstrome verdunstet. Dabei scheiden
farblose Krystalle ab, welche Diorthodichlorstilbendichlorid, $C_6H_4Cl.$
$CHCl.C_6H_4Cl$ sind, die nach folgender Gleichung sich bildeten:

$$2C_6H_4<^{Cl}_{CHCl_2} + 2Ag = C_6H_4<^{Cl}_{CHCl-ClHC}>^{Cl}C_6H_4 + 2AgCl.$$

Also das Silber war nicht imstande das gesamte Chlor herauszu

[1] *B.* 28. 2453. — [2] *B.* 27. 2919.
[3] *B.* 26. 650.

OR hat durch Erhitzen von Phtalylchlorid mit staubförmigem Silber [1] Biphtalyl erhalten:

$$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C=\!=\!=C\\COO\ \ OOC\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4,$$

llt man diesen Körper jetzt bequemer durch Destillation mit Zink-lar.

l den Kondensationen mit Schwefel erfuhren wir, dafs, wenn man enonchlorid mit molekularem Silber destilliert,

$$(C_6H_5)_2-CCl_2 + Ag_2 = 2AgCl + \frac{C_6H_5}{C_6H_5}>C=C<\frac{C_6H_5}{C_6H_5},$$

m Tetraphenyläthylen [2] kommt, dieses aber mit Hilfe der Konden-a Gegenwart von Schwefel weit leichter zu erhalten ist. Kurzum wir lie bisherigen Erfolge dieser Art von Kondensationen mittels Silber iel zu wünschen übrig.

Thionylchlorid.

CHAELIS und SIEBERT [3] haben Thionylchlorid für innere Konden-ı und zwar speziell für die Überführung von Säureamiden in Nitrile ar gefunden.

$$C_6H_4<\frac{NO_2}{CO.NH_2} + SOCl_2 = C_6H_4<\frac{NO_2}{CN} + SO_2 + 2HCl.$$

erhielten sie aus m-Nitrobenzamid m-Nitrobenzonitril. Vorteilhaft st, dafs das Kondensationsmittel in Form von zwei Gasen entweicht. 'ährend in Gegenwart von Benzol als Verdünnungsmittel die Reaktion vollständig blieb, bekamen sie, als sie 10 g Amid mit 10 g Thionyl-übergossen und nach der ersten heftigen Einwirkung bis zum Ein-arer Lösung erhitzten, beim Erkalten einen Krystallbrei, der abgesogen s heifsem Wasser umkrystallisiert sofort reines Nitril in einer Ausbeute —90 % der Theorie lieferte.

Zink.

e Verwendung des Zinks als kondensierenden Mittels rührt von LAND und DUPPA [4] her. Sie hatten zuerst Zinkäthyl auf Oxalester lassen, fanden aber dann, dafs man dasselbe erreicht, wenn man Zink läthyl auf den Ester wirken läfst. So mischten sie 2 Mol. Jodmethyl Iol. oxalsaurem Methyl und mit einem Überschufs von amalgamiertem, rtem Zink, erhitzten das Gemisch am Rückflufskühler, von dem eine ing in Quecksilber tauchte, 24 Stunden anfangs auf 70°, dann auf id kamen so zum Dimethyloxalsäureester. Spätere [5] Untersuchungen

17. 2179. — [2] *B.* 3. 752. — [3] *Ann.* 274. 312. — [4] *Ann.* 133. 80.
ns. 135. 25.

zeigten, daſs es besser für die Ausbeute ist, das Gemisch ohne Er
etwa 4 Tage stehen zu lassen.

Die Methode ist allgemeiner Verwendung fähig. So erhielt SAYT
als er auf 1 Mol. Ameisensäureester einen Überschuſs (4 Mol.) Ät
und auſser einer geringen Quantität Zinknatrium so viel trockenes, fein
Zink, daſs es die Flüssigkeit eben überragte, einwirken lieſs, nach Er
am Rückfluſskühler und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wass
erwarteten sekundären Amylalkohol, das Diäthylkarbinol

$$H.COOC_2H_5 + 2C_2H_5J + H_2O + 2Zn$$

$$= HO.C\begin{cases}H \\ C_2H_5 \\ C_2H_5\end{cases} + C_2H_5.OH + ZnJ_2 + ZnO.$$

Durch Vermittelung des Zinks werden also bei diesen Reaktion
beiden Sauerstoffvalenzen der Karboxylgruppe durch zwei Alkylgruppen e

HOFMANNS[2] Untersuchungen ergaben, daſs auch Jodallyl sich zu s
Umsetzungen eignet.

Eine glänzende Anwendung hat die Methode dann in den Arbeit
TIEMANN, die zur Herstellung des künstlichen Veilchenöls führten, gef
In einer Weise, die den Arbeiten SAYTZEFFS entspricht, reagieren M
heptenon, Zink und Allyljodid miteinander. Es bildet sich dabei nach
Gleichungen:

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 + Zn + CH_2{=}CH{-}CH_2J$$

$$= CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}(OZnJ){-}CH_2{-}CH{=}CH$$

und

$$2[CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}(-OZnJ){-}CH_2{-}CH{=}CH_2] + 2H_2O$$

$$= ZnJ_2 + Zn(OH)_2 + 2[CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{COH}}{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

Homolinalool, zu dessen Darstellung man nach TIEMANN und SCH
folgender Art verfährt.

In einen Kolben von etwa 3 Liter Inhalt, welcher zur Hälfte mit g
liertem Zink gefüllt ist und in einer guten Kältemischung steht, trägt
allmählich in kleinen Portionen und im Verlauf von ca. zwei Stunden
Gemisch aus 150 g Allyljodid und 120 g Methylheptenon ein. Das Ge
läſst man unter zeitweiligem Umschütteln einen Tag in der starken K
mischung, zwei Tage in Eiswasser und ein bis zwei Tage bei Zimmerte
ratur stehen. Das Zink überzieht sich allmählich mit einer hellbrau
durchsichtigen, zähen Masse, welche sich auf Zusatz von Eiswasser in
stalt weiſslicher Flocken loslöst.

Beim Erwärmen mit Wasser scheidet sich ein Öl ab, welches im D
strom destilliert wird. Das Destillat besteht aus einem Gemenge vo

[1] *Ann.* 175. 363. — [2] *Ann.* 201. 85. — [3] *B.* 29. 693.

ı Diallyl, von unzersetztem Methylheptenon und Homolinalool. Durch ierte Destillation im Vakuum werden 50 g Methylheptenon als ein 15 mm Druck bei 90° übergehendes Öl wiedergewonnen. Danach gen unter demselben Druck zwischen 90 und 119° 80 g eines Ge- aus Methylheptenon und Homolinalool über. Um die letztere Ver- zu isolieren, wird das Gemenge mit dem gleichen Gewicht Essig- hydrid 10 Stunden auf 150° erhitzt, wobei Homolinalool in den korre- renden Essigsäureester übergeht. Dieser läfst sich durch fraktionierte ation von dem beigemengten Methylheptenon bis auf Spuren trennen, Abscheidung damals nicht völlig gelungen ist.

as so dargestellte Homolinaloylacetat siedet unter 15 mm Druck bei 117°. Das durch Verseifen des beschriebenen Essigesters erhaltene inalool siedet unter 14 mm Druck bei 102—104°.

ls ZINCKE[1] 100 g Benzylchlorid und 72 g Toluol mit Zink kochte, er 32 g Destillat und 90 g Rückstand. Die Reaktion war nach der ung

$$C_6H_5{-}CH_2Cl + C_6H_5{-}CH_3 = C_6H_5{-}CH_2{-}C_6H_4{-}CH_3 + HCl$$

len.

EGEL[2] empfiehlt bei der Darstellung von Naphtylketonen aus Naphtalin enzoylchlorid, das $1^1/_2$ fache der theoretischen Menge vom Naphtalin zu n und zur Vermeidung einer allzu heftigen Einwirkung nur einen n Zinkstreifen in die erhitzte Flüssigkeit tauchen zu lassen. Es bilden ei der Reaktion zwei Ketone.

Zinkchlorid.

Auf die grofse Verwendbarkeit des Zinkchlorids bei Kondensationen hat SCHER[3] zuerst mit der Bemerkung hingewiesen, dafs seine Wirkung zu überraschend sei und einigermafsen an die des Aluminiumchlorids re. Für Chlorzinkschmelzen sollen sich kupferne Schalen sehr eignen. Es kommt zumeist in fester Form aber auch in Lösung zur Verwendung. erden seine kondensierende Wirkung kennen lernen, als die Acylierung erndes Mittel, zwischen Olefinen und Säuren, Aldehyden (Orthoameisen- ster), Ketonen und Aminen u. s. w., zwischen Phenolen und Alkoholen, n nebst Säuren, zwischen Säureanhydriden und Säuren, sowie zwischen len und Amiden und schliefslich seine Brauchbarkeit für innere Kon- ionen.

ISCHER verwendet das Chlorzink stets in fein gepulverter Form und hst trocken, da der günstige Verlauf der Reaktionen wesentlich von guten Beschaffenheit abhängt, namentlich mufs es von basisch kohlen- ı Zink frei sein, das im Handelsprodukt zuweilen in beträchtlicher enthalten ist. Nach MERZ und MÜLLER[4] erhält man es in der ge- iten Reinheit, wenn man durch käufliches, fast immer oxychloridhaltiges,

---

[1] Ann. 159. 373. — [2] Ann. 247. 180. — [3] Ann. 206. 86. — [4] B. 19. 2902.

in einer Retorte eingeschmolzenes Material trockenen Chlorwasserstoff i
Überschufs leitet. Meist ist die Absorption nicht unerheblich. Da
schüssigen Chlorwasserstoff verdrängt man durch trockenes Wasserst
Nach LORENZ[1] jedoch enthält selbst geschmolzenes Chlorzink
noch eine gewisse Menge Wasser, welches man am besten auf elektro
Wege entfernt. Derartig entwässertes Chlorzink zieht nach ihm
Wasser an als selbst Phosphorsäureanhydrid. Es wäre wünschenswe
es käuflich zu haben wäre.

Dafs der Zusatz von Chlorzink die Acetylierung durch Essigsäure
sehr erleichtert, ist bereits auf S. 624 erwähnt worden. Hier mag i
zugefügt werden, dafs, wenn man Glycerin mit dem vierfachen Gewic
säureanhydrid und einem kleinen Stückchen Chlorzink zusammenbr
Einwirkung explosionsartig heftig wird.[2] Als ERWIG und Kön
Stückchen Chlorzink in 20—22 ccm Essigsäureanhydrid lösten und
kochend heifsen Lösung 5 g Dextrose zufügten, erhielten sie die P
verbindung des Traubenzuckers in einer Ausbeute von etwa 60%.
sie die Lösung bei Wasserbadtemperatur wirken und kochten n
halben Stunde eine kurze Zeit, so hatte sich Oktacetyldiglykose geb

Wie KONDAKOFF[4] unter Darlegung der Gründe gezeigt hat, la
älteren Methoden zur Darstellung der Ester tertiärer Alkohole seh
wünschen übrig. Er fand nun in einer ausführlichen Arbeit über d
chlorid als Kondensationsmittel in diesem ein Reagens, welches zur He
dieser Ester gar nicht die tertiären Alkohole erfordert, sondern si
liebigen Mengen in reinem Zustande rasch aus Olefinen und Säure
winnen ermöglicht. Bei der Synthese dieser Ester hielt er nach Mö
folgende Bedingungen ein. Die Säuren und Kohlenwasserstoffe werden i
kularen Mengen genommen, das Zinkchlorid in der Menge von 3—5 g
Kohlenwasserstoff. Die Zeit der Einwirkung betrug immer 20 Stund
Temperatur des Reaktionsgemisches überstieg nicht 20°. Die Reaktio
in Kolben, deren Inhalt von Zeit zu Zeit geschüttelt wurde, ausgefü
Bringt man z. B. zur Mischung aus 25 g Trimethyläthylen 22 g
-säure und fügt 5 g gepulvertes Zinkchlorid zu, so zerfliefst letztere
ohne Erwärmen und die Flüssigkeit teilt sich in zwei Schichten. Tre
einige Minuten nach Beginn der Reaktion die beiden Flüssigkeiten u
dünnt die schwerere mit Wasser, so scheidet sich der tertiäre Ester
schliefslichen Ausbeute von 20% ab. Läfst man nach Bildung der S
längere Zeit stehen, so krystallisiert die Doppelverbindung $C_5H_{10}.2ZnC$
COOH aus. Diese Verbindung ist es, welche bei ihrer Zersetzung mit
den Ester liefert.

Jedenfalls wird durch die Einwirkung des Wassers auf das Zi
in diesem Falle unter Bildung wohl von Zinkoxychlorid und Zinkl
Chlor disponibel, welches Chlorwasserstoff bildend die Esterbildung i
folgender Gleichung veranlafst.

---

[1] *Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 10. 78. — [2] *B.* 12. 2059. — [3] *B.* 22.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 48. 479.

$$C{=}C{<}^{CH_3}_{H} + CH_3{-}COOH = CH_3{-}COO{-}C(CH_3){=}C{<}^{CH_3}_{CH_3} + H_2.$$

n auch die Ausbeute an Ester bei längerem Stehen der Mischung rd, so treten dafür aber auch in ihr störende Nebenreaktionen auf. ganz gleiche Art hat er tertiäres Amylformiat, Ausbeute 18 $^0/_0$ u. s. f. t.

HER und KÖRNER[1] ließen 1 Teil Orthoameisensäureäthylester und le Dimethylanilin unter Anwendung von etwa 2 Teilen nach und setztem Chlorzink einige Stunden auf dem Wasserbade aufeinander . Zur Isolierung des nach der Gleichung

$$C{\equiv}(O.C_2H_5)_3 + 3\,C_6H_5.N{<}^{CH_3}_{CH_3} = H{-}C{\equiv}(C_6H_4.N{<}^{CH_3}_{CH_3})_3 + 3\,C_2H_5.OH$$

nen Hexamethylparaleukanilins wird die blau gefärbte Masse zuerst Wasserdampf vom überschüssigen Dimethylanilin befreit, dann der d in Salzsäure gelöst und nun die Lösung in kalt gehaltenes Am- eingetragen, wobei die Base in fast theoretischer Menge sich in iertem Zustande abscheidet.

SENEK[2] giebt folgendes an: Läfst man 20 Teile Chloralhydrat, Diäthylanilin und 10 Teile Zinkchlorid bei Wasserbadtemperatur ler wirken, so färbt sich die Masse bald blaugrün und wird nach n zäh. Löst man jetzt in verdünnter Schwefelsäure, so fällt durch k im Überschuſs das Dekaäthylpentamidopentaphenyläthan

$$C{<}^{O}_{H} + 5\,C_6H_5.N{<}^{C_2H_5}_{C_2H_5} = \left(\begin{matrix}H_5C_2\\H_5C_2\end{matrix}{>}N.C_6H_4\right)_3{\equiv}C{-}C{<}^{H}_{(C_6H_4.N{<}^{C_2H_5}_{C_2H_5})_2} + H_2O + 3\,HCl$$

; man aber 20 g Chloralhydrat in 60 g Diäthylanilin und trägt in ıung unter Umrühren 10 g Zinkchlorid, nimmt nach zweitägigem ei 40° die Masse mit Salzsäure auf und löst das auf Ammoniak- ısfallende Zinkoxydhydrat durch überschüssiges Ammoniak wieder ann man aus der Lösung mit Äther Diäthylamidophenyloxytrichlor- sschütteln.

$$CCl_3{-}C{<}^{H}_{O} + C_6H_5.N{<}^{C_2H_5}_{C_2H_5} = CCl_3{-}C{<}^{H}_{OH}{-}C_6H_4.N{<}^{C_2H_5}_{C_2H_5}.$$

lge der niedrigen Temperatur waren also im zweiten Falle nicht Chloratome nicht in Wirksamkeit getreten, sondern hatte auch nur lition der Ausgangsmaterialien stattgefunden, ohne daſs aus dem Wasser austrat.

---

17. 99. — [2] *B.* 19. 367.

PRIEBS[1] mischte Benzaldehyd und Nitromethan im Verhältnis der [Mole]kulargewichte, gab auf 25 g der Mischung 1,5 g Chlorzink zu, [er]hitzte im Einschlufsrohr 8 Stunden auf 160°. Er erhielt so etwa [...] Ausbeute an Phenylnitroäthylen,

$$C_6H_5{-}C{<}^{H}_{O} + CH_3.NO_2 = C_6H_5{-}CH{=}CH.NO_2 + H_2O,$$

das im Wasserdampfstrom von den zuerst übergehenden unangegriffenen [Aus]gangsmaterialien getrennt wurde.

Befindet sich aber die Nitrogruppe im Benzaldehyd, so mufs [man die] Temperatur weit niedriger halten. So erhitzten FISCHER und SCHMIDT[2] 1 Teil Orthonitrobenzaldehyd mit dem 3—4fachen Gewicht Dimethyl[anilin] unter allmählicher Zugabe von 1 Teil Chlorzink auf dem Wasserbade [und] mufsten Sorge tragen, dafs die Temperatur nicht über 100° stieg, sonst [ver]harzt die Schmelze, indem Oxydation durch die Nitrogruppe des Alde[hyds] eintritt. Ausbeute fast quantitativ.

$$C_6H_4.NO_2{-}CHO + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_4.NO_2{-}CH{=}[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + H_2O$$

Auch kondensierte FISCHER[3] Paranitrobenzaldehyd mit 2 Mol. Diphenyl[amin] entsprechend der Gleichung

$$C_6H_4{<}^{NO_2}_{CHO} + 2NH{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5} = H{-}C{\lessgtr}\begin{matrix}C_6H_4.NO_2\\C_6H_4.NH.C_6H_5\\C_6H_4.NH.C_6H_5\end{matrix} + H_2O$$

zu Diphenyldiamidonitrotriphenylmethan, indem er ein Gemisch von 5 T[eilen] Paranitrobenzaldehyd, 12 Teilen Diphenylamin und 12 Teilen Chlorzink [so] lange auf 100° erhitzt, bis der Aldehyd verschwunden war. Die so erh[altene] Schmelze wird zur Entfernung des Chlorzinks mit verdünnter Salzsäure [aus]gekocht, wobei das Kondensationsprodukt als grünlich gelbe Masse [zurück]bleibt.

Auch Cyanbenzaldehyd verträgt diesen Schmelzprozefs. 4 kg m-C[yan]benzaldehyd[4] sollen z. B. mit 7,5 kg Dimethylanilin und 6 kg festem Ch[lor]zink so lange unter Umrühren erhitzt werden, bis der Geruch nach C[yanbenz]aldehyd verschwunden ist. Wird die Masse zu steif, so kann man zur [Ver]dünnung etwas Wasser zugeben. Nach beendigter Reaktion treibt man [mit] einem kräftigen Dampfstrom das überschüssige Dimethylanilin ab, und t[rennt] die zurückbleibende Leukobase von der überstehenden Chlorzinklösung.

$$C_6H_4{<}^{CN}_{CHO} + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_4{<}^{CN}_{CH=[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2} + H_2O.$$

Die Base, das m-Cyantetramethyldiamidotriphenylmethan erstarrt b[ald], worauf sie aus Alkohol umkrystallisiert wird.

Für derartige sich mit grofser Leichtigkeit vollziehenden Aldehydkon[den]sationen kann das Chlorzink auch in gelöster Form zur Anwendung komm[en]. Benutzt man als Lösungsmittel Eisessig, so sei darauf aufmerksam gem[acht], dafs dieser, wenn er durch Destillation wiedergewonnen wird, chlorzinkh[altig ist].

---

[1] *Ann.* 225. 321. — [2] *B.* 17. 1889. — [3] *D. R.-P.* 16707.
[4] *D. R.-P.* 70537.

md dann kondensierende Wirkungen zeigt, die reinem Eisessig nicht len.

Infolge einer Patentangabe[1] reagieren die Nitrobenzaldehyde mit alkym-Amidophenolen in alkoholischer Chlorzinklösung bereits bei gewöhn-Temperatur unter Selbsterwärmung.

Nach soll man 16 kg Chlorzink in 24 kg Alkohol lösen mit 27 kg ylanilin und 14 kg o-Chlorbenzaldehyd[2] versetzen und 2 Tage unter ufs zum Kochen erhitzen. Hierauf wird der Alkohol abdestilliert, die se in überschüssiges wässeriges Ammoniak gegossen, und die ammonia-Zinkoxydlösung von der ausgeschiedenen noch Dimethylanilin ent-en Base getrennt. Letztere wird durch Destillation mit Wasserdampf imethylanilin befreit, sodann abfiltriert und getrocknet.

$$C_6H_4<^{Cl}_{CHO} + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_4<^{Cl}_{CH=[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2} + H_2O.$$

rwärmt man 24 kg m-Oxybenzaldehyd[3] und 116 kg Äthylbenzylanilinure mit 120 kg Chlorzinklösung (1:1) 2 Tage auf dem Wasserbade, so h m-Oxydibenzyldiäthyldiamidotriphenylmethandisulfosäure gebildet. Zu Gewinnung kocht man das Reaktionsprodukt mehrere Male mit Wasser obei sich die in Wasser schwer lösliche Sulfosäure als eine zähe Masse idet, welche beim Erkalten fest wird und sich dann leicht pulvern läfst. n guter Ausbeute erhaltene Produkt ist in diesem Zustande bereits ein.

as Aceton, zu dem wir jetzt als Keton kommen, bietet uns wieder Gelegenheit zur Berührung des Punktes des verschiedenen Verhaltens örpern je nach der Wahl der Kondensationsmittel.

o erhielt z. B. Varennes[4] durch Einwirkung von Chlorzink auf Aceton Mesitylen, während nach dem Zusammenbringen von 180 g Aceton 0 g Schwefelsäure, die 1 Stunde miteinander erwärmt waren, durch sen mit Wasserdampf 40 g unreines Mesitylen übergetrieben wurden. Weiter lehrt eine Mitteilung von Bamberger und Berlé[5], dafs Körper, h miteinander direkt kondensieren, durch Chlorzink und namentlich einen Überschufs desselben manchmal in diesem Vermögen sehr be-htigt werden. Denn man erhält das Phtalon des α_1 m-Dimethylbenzi-ls, wenn man 4 g der Anhydrobase mit 6 g Phtalsäureanhydrid im auf 200° 2 Stunden erhitzt. Zusatz von Chlorzink drückt dagegen sbeute, die so etwa 100% der angewendeten Base beträgt, nur herab, ei Verwendung von 8 g Chlorzink auf 4 g Base sinkt sie geradezu ull.)

Mit Chlorzink im Einschlufsrohr arbeitete Doebner[6] ursprünglich, und als in einem solchen 1 Mol. Aceton, 2 Mol. Dimethylanilin nebst Chlorzink einige Stunden auf 150° erhitzt waren, nach der Gleichung

$$\frac{CH_3}{CH_3}>CO + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = \frac{CH_3}{CH_3}>C<\frac{C_6H_4.N(CH_3)_2}{C_6H_4.N(CH_3)_2} + H_2O$$

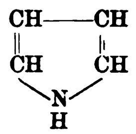
ethyldiamidodiphenyldimethylmethan.

---

[1] D. R.-P. 62574. — [2] D. R.-P. 94176. — [3] D. R.-P. 69199.
[4] Bl. Par. 40. 266. — [5] Ann. 273. 319. — [6] B. 12. 813.

DENNSTEDT und ZIMMERMANN[1] haben Kondensationen mit A[illegible] der Pyrrolreihe ausgeführt. Ihre Erfolge waren keine übermäfsigen.

Werden gleiche Gewichtsmengen Pyrrol



und Aceton mit gekörntem Chlorzink versetzt, so erwärmt sich die F[illegible] keit bald bis zum Sieden. Man kocht noch einige Zeit am Rückfluß[illegible] giefst dann vom Chlorzink in eine tubulierte Retorte ab und frakti[illegible] Nachdem Aceton und Pyrrol übergegangen ist, steigt das Thermomet[illegible] mählich bis über 200°. Nach öfter wiederholtem Fraktionieren des über Übergehenden hat sich die Hauptmenge in der Fraktion 170—180° [illegible] sammelt, ein geringerer Teil in einer zwischen 200—210° siedenden Fr[illegible] Sie nehmen an, dafs das bei 170—180° übergehende Öl, nach dessen [illegible] tionierung die Analyse die Zahlen für $C_7H_{11}N$ ergiebt, ein Isopropyl[illegible] $C_4H_4N—C_3H_7$ ist.

Die Säureanhydridkondensationen mit substituierten Aminen al[illegible] mittels Chlorzink haben eine sehr grofse technische Bedeutung erlangt.

FISCHER[2] arbeitete seiner Zeit z. B. folgender Art: 1 Mol. Phtal[illegible] anhydrid und 2 Mol. Dimethylanilin werden nach und nach mit trock[illegible] Chlorzink versetzt, dessen Menge zweckmäfsig ebensoviel beträgt, wie [illegible] gewandte Dimethylanilin. Die Einwirkung beginnt schon auf dem W[illegible] bade, und erwärmt man unter sorgfältigem Umrühren einige Stund[illegible] diesem. Zur Beendigung der Reaktion wird hierauf im Ölbade noch [illegible] 4 Stunden auf 120—150° erhitzt. Die Masse wird allmählich dick[illegible] und erstarrt beim Erkalten zu einem spröden harten Klumpen, der in heifser verdünnter Salz- oder Schwefelsäure löst.

$$C_6H_4<{CO \atop CO}>O + 2\,C_6H_5N<{CH_3 \atop CH_3} = H_2O + C_{24}H_{24}N_2O_2.$$

Die Flüssigkeit versetzt man in einem geräumigen Kolben mit [illegible] schüssiger konzentrierter Natronlauge, worauf die Basen sich als dunkl[illegible] oben abscheiden, während das Chlorzink in Lösung bleibt. Durch [illegible] kräftigen Dampfstrom bläst man alsdann alles nicht verbrauchte [illegible] thylanilin ab. Das im Rückstand bleibende Phtalein erstarrt hierauf [illegible] Erkalten. Ausbeute ca. 50% der Theorie.

Die Einwirkung von m-Amidophenol und seinen Substitutionsprod[illegible] auf Phtalsäureanhydrid führt zu den Rhodaminen, einer sehr wertvollen K[illegible] von Farbstoffen, die zum Färben von Wolle und Seide dienen, jedoch [illegible] Verwandtschaft zur vegetabilischen Faser haben. Ersetzt man aber Phtalsäureanhydrid $C_6H_4<{CO \atop CO}>O$ durch das seiner Konstitution nach ähnliche Bernsteinsäureanhydrid[3] $C_2H_2<{CO \atop CO}>O$, so kommt man zu [illegible]

---

[1] *B.* 20. 851. — [2] *Ann.* 206. 86. — [3] siehe auch *B.* 6. 664 u. 15. 555.

ie im Gegensatz dazu gerade eine intensive Verwandtschaft zur vege-
ı Faser wie Baumwolle, Papier zeigen. Auch hier dient das Chlor-
Kondensationsmittel der beiden Komponenten.

Bernsteinsäure oder Bernsteinsäureanhydrid werden dazu mit 12 kg
netaamidophenol[1] und 2 kg Chlorzink während 3 Stunden auf 170°
s erhitzt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten fein pulverisiert
rüser Salzsäure gelöst. Das Produkt

$$\begin{array}{c} Cl \\ \frac{CH_3}{CH_3}>N= \langle C_6H_3 \rangle \overset{O}{\frown} \langle C_6H_3 \rangle -N<\frac{CH_3}{CH_3} \\ \overset{\|}{C} \\ | \\ H-C-H \\ | \\ \frac{H}{H}>C-COOH \end{array}$$

ei unter prachtvoll blauroter Färbung in Lösung, und beim Ab-
s Filtrats scheidet sich das salzsaure Salz des Bernsteinsäurerhod-
braunen Nadeln aus.

rzink kondensiert auch Säurechloride mit Anhydriden. DOEBNER[2]
. B. Benzoesäureanhydrid mit Benzoylchlorid in einem mit Kühlrohr
n Kolben. Reaktion trat aber erst nach Zusatz von ein wenig
ein, welche Zugabe einigemal wiederholt wurde. Nach 8 Stunden
eine weitere Salzsäurebildung mehr hervor, und der Prozeſs wurde
igt angesehen. Er kam so über das Chlorid zur Benzoylbenzoesäure,
das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzte.

$$\begin{array}{l} -CO \\ -CO \end{array}>O + C_6H_5-COCl = C_6H_5-CO-C_6H_4-COCl + C_6H_5-COOH.$$

ı sonstige Chloride mit nicht gar zu fest gebundenem Chlor eignen
liese Art der Kondensation. So reagieren Fluoresceinchlorid und
ogensubstitutionsprodukte ebenso wie mit den sekundären Aminen
tischen Reihe und den primären und sekundären Mono- und Diaminen
atischen Reihe auch mit Amidophenoläthern unter Bildung von Farb-
enn man Chlorzink als Kondensationsmittel anwendet. Man mischt
. 5 kg Paraanisidin,[3] 7,4 kg Fluoresceinchlorid und 4 kg Chlorzink,

$$\begin{array}{l} \quad\;\; /Cl \\ I_3/ \\ \quad >O \\ I_3\backslash Cl \\ I_4.COO \\ \underline{\qquad\quad |} \end{array} + 2C_6H_4<\begin{array}{l} O.CH_3 \\ NH_2 \end{array} = C\begin{array}{l} \qquad\qquad /NH.C_6H_4-O.CH_3 \\ /C_6H_3/ \\ \qquad\quad >O \\ -C_6H_3\backslash NH.C_6H_4-O.CH_3 \\ \backslash C_6H_4.COO \\ \underline{\qquad\qquad\quad |} \end{array} + 2HCl,$$

t $^1/_2$—1 Stunde unter Rühren auf 220—230°. Gegen Ende der
wird die Schmelze fest. Sie wird gepulvert, mit verdünnter Salz-

[1] R.-P. 51983. — [2] B. 14. 648. — [3] D. R.-P. 53300.

säure ausgekocht, und der abfiltrierte Farbstoff gepreſst und getrocknet er in Wasser unlöslich ist, wird er sulfiert, und die Sulfosäure ins [illegible] salz übergeführt.

Zur Gewinnung der Homologen des Phenols, Naphtols, Resorcins soll Chlorzink ganz allgemein brauchbar sein. Man erhält sie, wenn 1 Mol. des betreffenden Phenols[1] mit 1 Mol. des betreffenden Alkohols der anderthalbfachen Menge wasserfreien Chlorzinks so lange erhitzt, [illegible] die Masse in zwei Schichten teilt. Das ausgeschiedene Öl wird durch [illegible] mit Wasser und verdünnter Säure gereinigt und rektifiziert.

LIEBMANN[2] erwärmte z. B. am Rückfluſskühler 100 g Phenol [illegible] Isobutylalkohol gelöst mit 240 g Zinkchlorid, worauf unter starker abspaltung Reaktion eintrat. Nach dem Auftreten weiſser Dämpfe, eine weitergehende Zersetzung ankündigten, lieſs er erkalten und [illegible] Schmelze in mit Salzsäure angesäuertem Wasser. Das aufschwimm[illegible] reinigte auch er durch Rektifikation und kam so nach der Gleichung

$$C_6H_5.OH + C_4H_9.OH = C_6H_4<^{OH}_{C_4H_9} + H_2O$$

zum Isobutylphenol. Ausbeute 105 g aus 100 g Phenol.

Erhitzte man nach NENCKI und SIEBER[3] die Phenole mit Sä[illegible] Gegenwart von Chlorzink, so geht der Säurerest an den Ring und man [illegible] zu aromatischen Oxyketonen.

So lösten GOLDZWEIG und KAISER[4] 2 Teile Chlorzink in 1 Teil [illegible] säure in der Wärme, fügt 1 Teil Resorcin $C_6H_4<^{OH}_{OH}$ zu und erhitzt zum eintretenden Beginn der Reaktion. Aus der erkalteten mit Wasser geschüttelten Schmelze schied sich das Propionylresorcin $C_6H_3\begin{cases}OH\\OC-C\\OH\end{cases}$ krystallisiert ab.

Ebenso kamen KOMAROWSKY und KOSTANECKI[4] zum Benzoresorcin sie 1 Teil Resorcin $1^1/_2$ Teile Benzoesäure und $1^1/_2$ Teile Chlorzink Minuten lang im Ölbade auf 160° erhitzten, die Schmelze mit Wasser [illegible] nunmehr in Soda lösten, filtrierten und Kohlensäure einleiteten, wo[illegible] Benzoresorcin oder Dioxybenzophenon $C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\OC.C_6H_5\end{cases}$ ausfällt, während Überschuſs der Benzoesäure gelöst bleibt.

Mit Aminen reagieren Phenole in Gegenwart von Chlorzink so, Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom der Amidgruppe als Wasser [illegible] Dabei ist es nach CALM[5] gut, dem Chlorzink noch Chlorcalcium zu[illegible] So erhielt er bei Anwendung eines Gemisches von Chlorcalcium mit C[illegible] ausgezeichnete Resultate. Die Ausbeuten gingen bis zu 90% der [illegible] Er erhitzte z. B. 1 Mol Hydrochinon mit 4 Mol. Anilin, 3—4 Mol [illegible] calcium und $^1/_2$ Mol. Chlorzink auf 200—210° im Einschluſsrohr und [illegible] Diphenyl-p-Phenylendiamin.

---

[1] *D. R.-P.* 17311. — [2] *B.* 14. 1842.
[3] *J. pr. Ch.* 2. 23. 147. — [4] *J. pr. Ch.* 2. 43. 91.
[5] *B.* 16. 2786.

$$C_6H_4(OH)_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_4(NH.C_6H_5)_2 + 2H_2O.$$

ımen nun zu jener inneren Kondensation der Kondensations-
Phenylhydrazins mit Aldehyden und Ketonen, welche die Indol-
icht zugänglich gemacht haben. Die Reaktion verläuft hier stets
ufsere Stickstoff der Hydrazingruppe als Ammoniak abgespalten
Reste zum Indolring zusammentreten. Die Grundlagen des
ımmen von E. FISCHER.

und HESS[1] haben seiner Zeit angegeben, dafs die Verbindungen
n, aromatischen Hydrazine mit dem Brenztraubensäureester beim
Salzsäure die Elemente des Ammoniaks verlieren, und sich in
ole verwandeln.

$$\text{[...]H—N=C}<^{CH_3}_{COO.C_2H_5} = C_6H_4<^{C—CH}_{NH}>C—COO.C_2H_5 + NH_3.$$

ısonbrenztraubensäureester Indolkarbonsäureester

Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure wurde auf die gleiche
thylindolkarbonsäure gewonnen.

n damals erhaltenen Resultaten schien die Reaktion auf die
ydrazine und die Brenztraubensäure beschränkt. Denn aus der
es primären Phenylhydrazins mit derselben Ketonsäure wird auf
kein Kentonabkömmling erhalten. Dasselbe gilt für die Ver-
Hydrazine mit den gewöhnlichen Ketonen, welche durch ver-
dsäuren nicht in Indolkörper verwandelt, sondern in ihre Kom-
alten werden.

ang es hernach FISCHER[2] durch Anwendung anderer Ammoniak
Mittel jenen isoliert dastehenden Vorgang zu einer ganz allge-
se von Indolderivaten auszubilden.

ären und sekundären aromatischen Hydrazine reagieren bekannt-
mit Ketonen und Aldehyden unter Wasseraustritt. Z. B. liefern
ı und Aceton

$$NH—NH_2 + CO<^{CH_3}_{CH_3} = C_6H_5—NH—N=C<^{CH_3}_{CH_3} + H_2O$$

lrazinaceton.

enylhydrazin und Aceton liefern Methylphenylhydrazinaceton.

$$\text{[...]}H_3)—NH_2 + CO<^{CH_3}_{CH_3} = C_6H_5—N(CH_3)—N=C<^{CH_3}_{CH_3} + H_2O.$$

lrazin und Propylaldehyd geben so Propylidenphenylhydrazin.

$$H_2 + CH_3—CH_2—CHO = C_6H_5—NH—N=CH—CH_2—CH_3 + H_2O.$$

59. — [2] *Ann.* 236. 116.

Werden nun diese Produkte in der gleich zu beschreibenden W
Zinkchlorid behandelt, so verlieren auch sie die Elemente des A
und verwandeln sich in Indolderivate. So liefert Acetonphenylhydr
Methylketol

$$C_6H_5{-}NH{-}N{=}C{<}{}^{CH_3}_{CH_3} =$$

```
      CH    CH
  HC⁄   ╲C⁄   ╲
  |      ||     C.CH₃  + NH₃.
  HC╲   ⁄C╲   ⁄
      C     NH
      H
```

Acetonmethylphenylhydrazin liefert Dimethylindol

$$C_6H_5{-}N(CH_3){-}N{=}C{<}{}^{CH_3}_{CH_3} =$$

```
      CH    CH
  HC⁄   ╲C⁄   ╲
  |      ||     C.CH₃  + NH₃.
  HC╲   ⁄C╲   ⁄
      CH    N.CH₃
```

Propylidenphenylhydrazin liefert Skatol

$$C_6H_5{-}NH{-}N{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 =$$

```
      CH    C.CH₃
  HC⁄   ╲C⁄   ╲
  |      ||     CH     + NH₃.
  HC╲   ⁄C╲   ⁄
      CH    NH
```

Nicht unerwähnt bleibe, dafs auch, wenn man Acetonphenylhydra
konzentrierter Schwefelsäure löst, kurze Zeit auf dem Wasserbade e
und mit Wasser verdünnt, sich durch Destillation mit Wasserdampf
Mengen von Methylketol gewinnen lassen.

Etwas bessere Resultate erhält man bei Einwirkung von Chlor
stoff auf Acetonphenylhydrazin, wobei das Öl durch Bildung eines
chlorats erstarrt. Wird das letztere bis auf 200⁰ weiter erhitzt, so e
ebenfalls Methylketol in wechselnder Menge. Aufserordentlich viel
verläuft aber der Prozefs bei Anwendung von Chlorzink, welches
das geeignetste Mittel ist.

Dazu mischt man das Acetonphenylhydrazin mit der vier- bis fünf
Menge festen Chlorzinks[1] und erhitzt in einem auf 170—180⁰ erwä
Bade. Nach 1—2 Minuten tritt die Reaktion ein, und ist in wenigen M
beendet. Hierbei schmilzt die Masse und färbt sich dunkel. Wird
dem Erkalten zur Lösung des Chlorzinks mit Wasser behandelt u
Wasserdampf destilliert, so geht das Methylketol[2] als fast farbloses
ersarrendes Öl in die Vorlage. Die Ausbeute beträgt mehr als 60
Theorie.

Wird das Acetonmethylphenylhydrazin mit der fünffachen Menge
zink einige Stunden auf 130⁰ erhitzt, so resultiert eine dunkle Schmel
welcher durch Destillation mit Wasserdampf sehr leicht und in großer
das Dimethylindol abgetrieben wird.

[1] *D. R.-P.* 38784. — [2] siehe auch *B.* 13. 187.

ıcht man Propylidenphenylhydrazin mit der gleichen Gewichtsmenge ten Chlorzinks, so tritt manchmal die Reaktion von selbst unter leb-Wärmeentwickelung und Aufschäumen der Masse ein. Im anderen rhitzt man in einem Bade, bis die gleichen Erscheinungen eintreten. : dunklen Schmelze wird durch Destillation mit Wasserdampf eine lenge von Skatol gewonnen, welches nach einmaligem Umkrystallisieren roin rein ist.

etophenonphenylhydrazin so bei 170° behandelt, liefert ganz glatt ndol $C_6H_4.CH:C(C_6H_5).NH$. Desoxybenzoinphenylhydrazin giebt ylindol $C_6H_4.C(C_6H_5):C(C_6H_5).NH$. Selbst in der Naphtalinreihe sind dingungen die gleichen, und so erhält man aus Aceton-β-Naphtyl-in das Methyl-β-Naphtindol $C_{10}H_6.CH:C(CH_3).NH$.

Veiter kann man auch hier statt der gewöhnlichen Ketone und Aldehyde Karbonsäuren verwenden.

Vird Phenylhydrazinlävulinsäure

$$C_6H_5-NH-N=C\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2-CH_2-COOH\end{matrix}$$

ılorzink einige Stunden im Ölbade auf 120—130° erhitzt, so bleibt Behandeln der Schmelze mit schwacher Salzsäure eine gelbgefärbte ungelöst, welche beim Umkrystallisieren aus Eisessig farblose Krystalle ethylindolessigsäure

$$\begin{array}{ccccc} & CH & & C-CH_2-COOH & \\ HC & & C & & \\ & & & & C-CH_3 \\ HC & & C & & \\ & CH & & NH & \end{array}$$

leben ihr entsteht in geringer Menge eine zweite Säure, wahrscheinlich ropionsäure, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH=C-CH_2-CH_2-COOH \\ \diagdown NH\diagup\end{matrix}$.

Erhitzt man die Phenylhydrazinbenztraubensäure mit der gleichen Menge ink auf 190°, so erfolgt eine heftige Reaktion, und durch Destillation ınklen Schmelze mit Wasserdampf erhält man kleine Mengen von Indol, s durch Zersetzung einer intermediär gebildeten Indolkarbonsäure ent-Glatter ist hier der Vorgang bei Anwendung des Esters. In ihm ist h das so bewegliche Wasserstoffatom der Karboxylgruppe festgelegt.

Wird der Phenylhydrazinbrenztraubensäureäthylester[1] mit dem gleichen hte Chlorzink einige Zeit auf 190° erhitzt, so resultiert eine dunkle lze, welche, mit Wasser behandelt, an Äther in reichlicher Menge Öl abgiebt, das zum grofsen Teil aus Indolkarbonsäureester be-Beim Erwärmen mit Alkalien wird derselbe leicht verseift und beim ern der Lösung scheidet sich die Indolkarbonsäure krystallinisch ab. Erhitzen über 220° verliert sie, wie so viele derartige Säuren, die ıte der Kohlensäure und liefert reichliche Mengen Indol. Diese früher ıeste Darstellung des Indols selbst ist aber inzwischen durch die von i den Salzsäurekondensationen kennen gelernte THIELEsche Darstellungs-siehe Seite 674) überholt.

[1] B. 16. 2243.

Nach der Chlorzinkmethode hat BRUNCK[1] auch das Thi…
$C_6H_4<^{CH}_{NH}>C.C_4H_3S$ dargestellt.

Die Abspaltung von Ammoniak und zwar in fast quantitativ…
in Gegenwart von Chlorzink war schon früher beobachtet gewesen,
aber kein besonderes Interesse zu bieten.

Nach HANTZSCH[2] entsteht nämlich unter Ammoniakabspaltung …
quantitativ α-Naphtylmethyläther durch Erhitzen

$$C_{10}H_7NH_2 + CH_3.OH = C_{10}H_7O.CH_3 + NH_3$$

von ungefähr 3 Teilen Naphtylamin, ebensoviel Methylalkohol und …
Chlorzink im Eischlufsrohr auf 180—200°.

Auch gelöstes Chlorzink ist für innere Kondensationen verwend…
FRIEDLÄNDER und WEINBERG[3] erwärmten Amidozimtsäureester …
möglichst konzentrierten Lösung von Chlorzink in Alkohol einige …
auf 80—90° und erhielten beim Übertreiben der alkalisch gemachten …
keit mit Wasserdampf das Äthylkarbostyril (Äthoxychinolin).

Auch löste BOURQUIN[4] 3 Gewichtsteile Chlorzink in 2 Gewich…
käuflichem Eisessig in der Wärme, gab zur Schmelze 1 Teil Salicyl…
erhitzte kurze Zeit auf 145° und gofs in viel Wasser, worauf sich das K…
sationsprodukt abschied.

$$2C_6H_4<^{OH}_{CHO} = C_{14}H_{10}O_3 + H_2O.$$

BINDSCHEDLER[5] verband mit der Kondensation zugleich die Oxy…
Er behandelte 1 Mol. Dimethylparaphenylendiamin mit 1 Mol. Di…
anilin in wässeriger Zinkchlorid haltender Lösung bei etwa 30° mit
Kaliumbichromat, dafs 2 Atome Sauerstoff abgegeben werden konnten.
wenigen Minuten scheiden sich kupferglänzende, analysenreine Krystal…
„Dimethylphenylengrün" ab.

$$C_6H_4<^{N<^{CH_3}_{CH_3}}_{NH_2} + C_6H_5N<^{CH_3}_{CH_3} + O_2 = C_{16}H_{19}N_3 + 2H_2O.$$

Zinkoxyd.

In Gegenwart des säurebindenden Zinkoxyds erhielten DOEBNER …
STACKMANN[6] aus Benzotrichlorid und Phenol unter gleichzeitiger Ox…
Benzoylphenol.

Je 30 g Phenol werden mit 20 g Zinkoxyd in einen Kolben g…
und gut gemischt, worauf der Mischung ganz allmählich 20 g Benzotr…
zugefügt werden.

$$2C_6H_5—CCl_3 + 2C_6H_5.OH + 3ZnO = 2C_6H_5—CO—C_6H_4.OH + 3ZnCl_2 + …$$

[1] *Ann.* 272. 201. — [2] *B.* 13. 1347. — [3] *B.* 15. 2103. — [4] *B.* 17. 5…
[5] *B.* 16. 865. — [6] *B.* 9. 1919.

ler Tropfen bewirkt eine heftige Reaktion, und durch Erwärmen auf 'asserbade wird diese schliefslich zu Ende geführt. Die rotbraune wird mit Äther ausgezogen, und die ätherische Lösung vom Chlorzink ikoxyd durch Filtration getrennt.

Zinkstaub.

'ie fremd man noch im Jahre 1873 den „Kondensationen“ gegenüber-ergiebt sich aus folgender Einleitung von MERZ[1] zu einer Arbeit über ie aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden.“ Der eine as (M.) hat früher mit Kollarits gezeigt, dafs aromatische Säuren und nwasserstoffe, wenn sie mit wasserentziehenden Agentien erhitzt werden, Ketone liefern. Diese Reaktion legt Versuche nahe, um Ketone auch äurechloriden und Kohlenwasserstoffen zu erhalten. Da eine direkte elwirkung nicht stattfindet, so hat nach den vorliegenden Erfahrungen las Insspielziehen einer fremden Reaktion Aussicht auf Erfolg, um viel-so durch chemischen Anstofs den erwünschten Prozefs herbeizuführen. st gelegen war die Erprobung des von ZINCKE[2] für die Synthese von chen Kohlenwasserstoffen gefundenen Verfahrens. Wir haben in der rch Erhitzen von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden en mit Metallen verschiedene Ketone erhalten u. s. w., doch ergab des Arbeitens sehr schlechte Ausbeuten.

ICKE[3] hatte nämlich bereits auf diesem Wege unter Benutzung von ab Benzylchlorid und Benzol

$$C_6H_5-CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + HCl$$

henylmethan kondensiert. Später haben SYMONS und ZINCKE[4] mit Hilfe auch die Diphenylessigsäure synthetisiert. Man löst zu dem etwa 20 g Phenylbromessigsäure in 40 g Benzol — bei mehr Material ie Reaktion zu heftig — und trägt unter

$$CHBr{<}^{C_6H_5}_{COOH} + C_6H_6 = CH{\lessdot}\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\COOH\end{matrix} + HBr$$

men auf dem Wasserbade so lange in kleinen Mengen Zinkstaub ein, 'asserstoffentwickelung — herrührend von der Einwirkung des Brom-stoffs auf das Metall — stattfindet. Dann erhitzt man noch einige en unter Rückflufs.

Beim Silber erfuhren wir, dafs durch dessen Einwirkung auf Phtalyl-d Biphtalyl erhalten worden ist. Bequemer kommt man aber zu ihm, man statt vom Chlorid vom Anhydrid der Säure ausgeht. Dazu ver-man nach WISLICENUS[5] so, dafs man 200 g Phtalsäureanhydrid

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O + O{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4 + 2Zn = C_6H_4{<}^{C=\!=\!=\!=C}_{COO\quad OC}{>}C_6H_4 + 2ZnO$$

em Wasserbade in 1 kg Eisessig löst, worauf in kleinen Portionen

[1] *B.* 6. 1240. — [2] *Ann.* 159. 378. — [3] *Ann.* 159. 374. — [4] *Ann.* 171. 123. — [5] *B.* 17. 2179.

eingetragener Zinkstaub beim Umschütteln anfangs schnell vers
Dabei steigt die Temperatur oft bis zum heftigsten Sieden der Flü
ohne dafs sich Wasserstoff entwickelt. Sehr bald beginnt die Auss
von feinen zarten Nädelchen, welche die Masse breiig erstarren lassen
man schliefslich 300 g Zinkstaub eingetragen, so wird die auf dem W
bade ständig erhitzte Masse wieder dünnflüssiger, und nun macht sich W
stoffentwickelung durch Auftreiben des Bodensatzes bemerkbar. Hierauf f
man schnell von diesem ab, und wäscht noch mit etwas Eisessig nach, w
aus dem Filtrat beim Erkalten das Biphtalyl auskrystallisiert.

Als PAAL[1] auf eine Mischung von 18 g Acetylchlorid (das Vi
der Theorie) und 10 g Benzophenon, welche in trockenem Äther gelöst
Zinkstaub wirken liefs, trat freiwilliges Sieden ein, und es bildete sich q
tativ β-Benzpinakolin,

$$O<\begin{matrix} C<\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \\ | \\ C<\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{matrix},$$

während bei Verwendung von nur 4,5 g Acetylchlorid quantitativ a
pinakolin entsteht.

Zinntetrachlorid.

Zinntetrachlorid scheint besonders für die Kondensation von Phen
den verschiedensten Körperklassen geeignet zu sein.

STEINER[2] empfiehlt seine Verdünnung mit Chloroform, falls die
wirkung zu heftig ist.

FABINYI[3] fügte das Chlorid tropfenweise zu einer kalt gehaltenen Mis
von geschmolzenem Phenol und Paraldehyd, bis nach halbstündigem
noch Dämpfe von Zinnchlorid am Produkt bemerkbar waren. Nachd
es mit Wasser gut gewaschen, kam er durch Destillation im luftverdü
Raum zum Diphenoläthan.

$$CH_3-C<\begin{matrix} H \\ O \end{matrix} + 2\,C_6H_5.OH = CH_3-CH<\begin{matrix} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH \end{matrix} + H_2O.$$

v. BAEYER[4] fand schon für die Darstellung der Phtaleine das
tetrachlorid am geeignetsten. Erhitzt man Phtalsäureanhydrid und I
mit Zinnchlorid während 5 Stunden auf 120°, so erhält man eine bra
Schmelze. Diese wird mit etwas Wasser auf dem Wasserbade erwärm
der Rückstand in kohlensaurem Natrium gelöst. Die vom Zinnieder
abfiltrierte Lösung wird durch Salzsäure gefällt.

$$C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}>O + 2\,C_6H_5.OH = C_6H_4<\begin{matrix} C(C_6H_4.OH)_2 \\ CO \end{matrix}>O + H_2O.$$

Man erhält so das Phenolphtalein in beinahe reinem Zustande.

MICHAEL[5] erhitzte mit 40 g Zinntetrachlorid je 50 g Phenol und
cylsäure (Zinkchlorid giebt weniger gute Ausbeuten) 14 Stunden au

[1] *B.* 17. 1911. — [2] *B.* 11. 286. — [3] *B.* 11. 283. — [4] *Ann.* 202. 68.
[5] *B.* 16. 2298.

und dann noch einige Zeit auf 125°. Die Schmelze wurde durch
mpf vom Phenol befreit und mit einem grofsen Überschufs von
arbonatlösung gekocht.

$$H.C_6H_4-COOH + C_6H_5.OH = OH.C_6H_4-CO-C_6H_4.OH + H_2O.$$

dem Filtrat fällt Kohlensäure Salicylphenol, also Dioxybenzophenon.
BE und AUBIN[1] erhitzten 5 g Diphenylenketon mit 7,5 g Phenol und
Zinnchlorid während 6 Stunden auf 115—120°, zogen das erhaltene
gut mit Wasser aus, und lösten den Rückstand in Natronlauge.
at wurde angesäuert und ausgeäthert. Aus diesem liefs sich schliefs-
h Ligroin die Verbindung $C_{25}H_{18}O_2$ Diphenylendioxyphenylmethan

$$\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>CO + 2C_6H_5.OH = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C\!<\!\begin{matrix}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\end{matrix} + H_2O$$

enreiner Form ausfällen.

finden im vorangehenden folgende Kondensationen. Der Übersicht
nd die beiden Komponenten auch ihrerseits nach dem Alphabet ge-

Seite
d zu Aldol 675
d und Acetessigester zu Äthylidenacetessigester 607. 667
" " " Acetäthylidenessigester 617
" " " Äthylidendiacetessigester 616
" Alkohol zu Acetal 623. 667
" Amidobenzaldehyd zu Chinolin 650
" Benzaldehyd zu Benzylidenacetessigester 614
" " " Zimtaldehyd 665
" Formaldehyd zu Pentaerythrit 634
zu Krotonaldehyd 643
und Nitromethan zu Nitroisopropylalkohol 633
diäthylanilin und Phtalsäureanhydrid 584
zu Flavanilin 584
und Acetylbromid zu Amidoacetophenon 600
ter und Aldehydammoniak zu Dihydrokollidinkarbonsäureester . . . 582
" Ameisensäureester zu Äthoxykrotonsäureeser 586
" Amidobenzaldehyd zu Methylchinolinkarbonsäureester . . . 651
" Benzaldehyd zu Benzylidenacetessigester 614
" Formaldehyd zu Diacetylglutarsäureester 616
" Orthoameisensäureester zu Äthoxykrotonester 699
" Phenanthrenchinon zu Phenanthroxylenacetessigester . . 606. 631
" Phenylharnstoff 582
" Resorcin zu Resocyanin 610
" Salicylaldehyd zu Acetkumarin 616
" Tannin zu Tannacetessigester 627
d Ameisensäureester zu Acetylaldehyd 646
Benzoesäureester zu Benzoylaceton 645
Benzoin zu Ketoxyphenyltetrahydrobenzol 628
Bernsteinsäureester zu Dimethylitakonester 648
Citral zu Pseudojonon 609
Dimethylanilin zu Tetramethyldiamidotriphenylmethan 701
Essigester zu Acetylaceton 637
Furfurol zu Furfurylidenaceton 671

---

[1] . 247. 285.

Aceton und Malonester zu Isopropylenmalonester . . . .
„ *zu Mesitylen* . . . .
„ *und Paraldehyd zu Dimethylchinolin* . . . .
„ „ *Phenol zu Dimethyldiphenolmethan* . . . .
„ „ *Pyrrol zu Isopropylpyrrol* . . . .
„ „ *Salicylaldehyd zu Oxybenzalaceton* . . . .
„ „ „ „ *Dioxydibenzalaceton* . . . .
„ „ *Zimtaldehyd zu Cinnamenylvinylmethylketon* . . . .
Acetonnaphtylhydrazin zu Methylnaphtindol . . . .
Acetonphenylhydrazin zu Methylketol . . . .
Acetophenon und Ameisensäureester zu Benzoylaldehyd . . . .
„ „ *Amylnitrit zu Nitrosoacetophenon* . . . .
„ „ *Benzoeester zu Benzoylacetophenon* . . . .
„ „ *Benzaldehyd zu Benzalacetophenon* . . . .
„ „ *Essigester zu Benzoylaceton* . . . .
„ *zu Triphenylbenzol* . . . .
„ *und Kohlensäureester zu Benzoylessigester* . . . .
„ „ *Oxalester zu Benzoylbrenztraubenester* . . . .
„ „ *Salicylaldehyd zu Oxybenzalacetophenon* . . . .
„ „ *Salicylaldehyd zu Oxybenzaldiacetophenon* . . . .
Acetylaldehyd zu Triacetylbenzol . . . .
Acetylchlorid und Benzaldehyd zu Zimtsäure . . . .
„ „ *Benzophenon zu Benzpinakolin* . . . .
„ „ *Brombenzol zu Acetylbrombenzol* . . . .
„ „ *Chlorphenol zu Chloroxyacrtophenon* . . . .
„ „ *Durol zu Monoacetyldurol* . . . .
„ „ *Durol zu Diacetyldurol* . . . .
„ „ *Hydrochinon zu Chinacetophenon* . . . .
„ „ *Mesitylen zu Diacethylmesitylen* . . . .
„ „ *Phenol zu Oxyacetophenon* . . . .
„ „ *Phloroglukin zu Acetphloroglukin* . . . .
„ „ *Resorcin zu Resacetophenon* . . . .
„ „ *Thymol zu Acetylthymol* . . . .
„ „ *Trauberzucker zu Pentaacetyltraubenzucker* . . . . . .
„ „ *Xylol zu Methylxylylketon* . . . .
Äthylalkohol und Anilin zu Äthylanilin . . . .
„ „ *Benzaldehyd zu Benzdiäthylacetal* . . . .
„ „ *Zimtaldehyd zu Zimtdiäthylacetal* . . . .
Äthylbenzol „ *Butylchlorid zu Butyltoluol* . . . .
Äthylbenzylanilinsulfosäure und Oxybenzaldehyd zu Oxydibenzyldiäthyldiami triphenylmethandisulfosäure . . . .
Äthylbromid und Benzol zu Äthylbenzol . . . . *590.*
„ „ „ „ *Hexaäthylbenzol* . . . .
Äthylen und Benzol zu Styrol . . . .
Äthyljodid und Phenol zu Propylphenol . . . .
Aldehydosalicylsäure und Dimethylanilin zu Tetramethyldiamidotriphenylmeth
Allyljodid und Methylheptenon zu Homolinalool . . . .
oxykarbonsäure . . . .
Allyljodid und Phenol zu Propylphenol . . . .
Ameisensäureester und Kampfer zu Kampferaldehyd . . . .
„ „ *Jodäthyl zu Diäthylkarbinol* . . . .
Amidoalizarin, Glycerin und Arsensäure zu Dioxyanthrachinolin . . .
Amidodimethylanilin und Benzil . . . .
Amidokresol und Formaldehyd zu Diamidodioxyditolylmethan . . . . .
Amidophenol und Bernsteinsäureanhydrid zu Rhodamin . . . .
Amidophenol und Nitrochlorbenzolkarbonsäure zu Nitrooxydiphenylamindikar säure . . . .
Amidophenol und Phtalsäure . . . .
Amidosalicylsäure und Chlornitrobenzoesäure zu Nitrooxydiphenylaminkarbons
Amidozimtsäureester zu Äthoxychinolin . . . .
Ammoniak und Piperonal . . . .

Seite
ydrat zu Amylen . . . 658. 664
ethoxybenzoylaceton zu Phenolchinaldin . . . 658
ropionitril zu Anilidopropionsäureamid . . . 693
urpurin und Naphtylamin zu Anilidonaphtylamidopurpurin . . . 611
nd Äthylenbromid zu Diäthylendiphenyldiamin . . . 655
„ Benzotrichlorid zu Diamidotriphenylkarbinol . . . 618
„ Benzylchlorid zu Dibenzylanilin . . . 650
„ Brenzkatechin zu Oxydiphenylamin . . . 613
„ Chlorkohlensäureester zu Phenylkarbaminsäureester . . . 632
„ Glycerin und Arsensäure zu Chinolin . . . 690
„ „ „ Nitrobenzol zu Chinolin . . . 692
„ Hydrochinon zu Diphenylphenylendiamin . . . 704
„ Leukochinizarin zu Leukochinizarinmonoanilid . . . 623
„ Naphtazarin zu Anilidonaphtazarin . . . 612
„ Naphtol zu Phenylnaphtylamin . . . 612
nitrat zu Phenylnitramin . . . 624
und Nitrobenzol und Benzotrichlorid . . . 648
„ Orcin zu Phenyloxytolylamin . . . 613
„ Oxyanthrachinon . . . 692
„ Paraldehyd zu Chinaldin . . . 666
„ Purpurin zu Anilidopurpurin . . . 623. 672
„ „ „ Dianilidopurpurin . . . 611. 672
„ Schwefel zu Thioanilin . . . 676
„ Tetramethyldiamidobenzhydrol zu Tetramethyltriamidotriphenylmethan 580
„ Tetroxynaphtalin zu Anilidotetroxynaphtalin . . . 673
„ Trinitrophenol . . . 608
lin und Fluoresceinchlorid zum Farbstoff . . . 703
l und Blausäure und Salzsäure zu Anisaldehyd . . . 595
nilsäure und Glycerin zu Indigo . . . 629
„ „ „ „ Phenylglycinkarbonsäure . . . 631
nose und Blausäure zu Arabinosekarbonsäureamid . . . 607
ldehyd und Alkohol zu Benzdiäthylacetal . . . 668
„ „ Benzylcyanid zu Dicyandibenzil . . . 628
„ „ „ „ Phenylzimtsäurenitril . . . 617. 648
„ „ Cyanessigester zu Cyanzimtsäureester . . . 648
„ „ Dimethylanilin zu Tetramethyldiamidotriphenylmethan 627. 656. 659
„ „ Essigester zu Zimtester . . . 638
„ „ Essigsäureanhydrid zu Zimtsäure . . . 641
„ „ Malonsäure zu Benzalmalonsäure . . . 623
„ „ Malonsäure zu Zimtsäure . . . 607. 617
„ „ Malonsäureester zu Benzylidenmalonester . . . 606
„ „ Methylketol zu Benzylidenmethylketol . . . 670
„ „ Naphtol zu Benzylidennaphtol . . . 628
„ „ Nitromethan zu Phenylnitroäthylen . . . 700
„ „ Phenanthrenchinon zu Phenanthrenhydrochinonbenzoat . . . 583
„ „ Thymol zu Dithymylphenylmethan . . . 680
nilid und Dimethylanilin zu Dimethylamidobenzophenon . . . 659
hydrol und Benzol zu Triphenylmethan . . . 580
ester und Essigester zu Benzoylessigester . . . 645
säure und Benzol zu Benzophenon . . . 662
„ „ Dimethylanilin zu Phenylketodimethylanilin . . . 663
„ „ Resorcin zu Dioxybenzophenon . . . 704
säureanhydrid und Benzoylchlorid zu Benzoylbenzoesäure . . . 703
l und Benzhydrol zu Triphenylmethan . . . 580. 662
„ Benzoylchlorid zu Benzophenon . . . 622
„ Benzylchlorid zu Diphenylmethan . . . 586. 604. 709
„ Brenztraubensäure zu Methyldiphenylessigsäure . . . 681
„ Chloral zu Trichlordiphenyläthan . . . 678
„ Chlormethyl zu Toluol . . . 587
„ Chloroform zu Triphenylmethan . . . 584. 602. 605
zu Diphenyl . . . 609

Benzol und Fluorenalkohol zu Diphenylenphenylmethan . . . .
„ „ *Harnstoffchlorid zu Benzamid* . . . .
„ „ *Isobutylchlorid zu Trimethylphenylmethan* . . . .
„ „ *Isopropylbromid zu Isopropylbenzol* . . . .
„ „ *Methylal zu Diphenylmethan* . . . .
„ „ *Nitrobenzaldehyd zu Nitrotriphenylmethan* . . . .
„ „ *Nitrobenzylchlorid zu Nitrodiphenylmethan* . . . .
„ „ *Phenylbromessigsäure zu Diphenylessigsäure* . . . .
„ „ *Phenylcyanat zu Benzanilid* . . . .
„ „ *Phtalsäureanhydrid zu Benzoylbenzoesäure* . . . .
„ „ *Sauerstoff zu Phenol* . . . .
„ „ *schweflige Säure zu Benzolsulfinsäure* . . . .
„ „ *Toluolsulfosäure zu Phenyltolylsulfon* . . . .
Benzophenonchlorid und Fluoren zu Diphenylendiphenyläther . . . . .
Benzotrichlorid und Phenol zu Benzoylphenol . . . .
Benzoylbrenztraubensäureester und Phenylhydrazin zu Diphenylpyrazolkarbonsäureester . . . .
Benzoylchlorid und Hydrochinondimethyläther zu Dibenzoylhydrochinondimethyläther . . . .
„ „ *Naphtalin zu Naphtylketon* . . . .
„ „ *Phenol zu Phenylbenzoat* . . . .
Benzoylessigester und Salicylaldehyd zu Benzoylkumarin . . . .
Benzylchlorid und Succinimid zu Succinbenzylimid . . . .
„ „ *Toluol zu Benzyltoluol* . . . .
Benzylcyanid und Jodmethyl zu Methylbenzylcyanid . . . .
„ „ *Mandelsäurenitril* . . . .
Benzylnaphtylamin und Tetramethyldiamidobenzophenon . . . .
Bernsteinsäure und Dimethylamidophenol zu Bernsteinsäurerhodamin . . .
Blausäure und Galaktose zu Galaktosekarbonsäureamid . . . .
„ „ *Toluol und Salzsäure zu Toluylaldehyd* . . . .
„ „ *Phenol und Salzsäure zu Oxybenzaldehyd* . . . .
„ „ *Resorcinmonomethyläther u. Salzsäure und Oxymethoxybenzaldehyd*
„ „ *Traubenzucker zu Heptonsäurelakton* . . . .
Brenztraubensäure zu Methylisophtalsäure . . . .
„ *und Nitrobenzaldehyd zu Nitrocinnamenylameisensäure* .
Brombenzol und Chlorkohlensäureester zu Benzoeester . . . .
„ „ *Toluidin zu Phenyltolylamin* . . . .
Chinizarinhydrür und Toluidin zu Ditoluidinochinazarinhydrür . . . . .
Chloraceton und Salicylaldehyd zu Cinnamenylchlormethylketon . . . . .
Chloral und Thymol zu Dithymyltrichloräthan . . . .
Chloralhydrat und Diäthylanilin zu Dekaäthylpentaamidopentaphenyläthan .
„ „ „ „ *Diäthylamidophenyloxytrichloräthan* . .
Chlorbenzalchlorid zu Dichlorstilbendichlorid . . . .
Chlorbenzaldehyd und Dimethylanilin zu Chlortetramethyldiamidotriphenylmethan
Chlorbenzol und Phtalsäureanhydrid zu Chlorbenzoylbenzoesäure . . . . .
Chlorbenzoylbenzoesäure zu Chloranthrachinon . . . .
Chlordinitrobenzol und Diamidophenol zu Oxydinitrodiphenylamin . . . .
„ „ *Nitrophenylendiamin zu Trinitroamidodiphenylamin* .
Chlorkohlensäureester und Phenol zu Phenylkohlensäureester . . . .
Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff zu Tetrachlorkohlenstoff . . . . . .
Citral und Malonester . . . .
Cyan und Semikarbazid zu Dicyansemikarbazid . . . .
Cyanbenzaldehyd und Dimethylanilin zu Cyantetramethyldiamidotriphenylmethan
Diamidobenzidin zu Diamidokarbazol . . . .
Diamidobenzophenon und Methylketol . . . .
Diamidostilben zu Indol . . . .
Diamidotolidin zu Diamidodimethylkarbazol . . . .
Diäthylanilin und Chlorbenzaldehyd zu Chlorphenyltetraäthylamidodiphenylmethan
„ „ *Nitrobenzaldehyd zu Nitrophenyltetraäthylamidodiphenylmethan*
Dichlorbenzaldehyd und Methyltoluidin zu Dimethyldiamidoditolyldichlorphenylmethan . . . .

Seite
phtalin und Phenol zu Tetrahydronaphtylphenol 682
rylester und Natriummalonester zu Natriumamyltrikarbonsäureester 625
midobenzoylbenzoesäure zu Dimethylamidoanthrachinon 683
midooxybenzoesäure und Resorcindimethyläther zu Dimethylrhodoläther 686
midophenol und Phtalsäureanhydrid zu Tetramethylrhodamin 682
nilin und Dimethylphenylendiamin zu Farbstoff 708
„ Gallussäure 661
„ Naphtanilid zu Dimethylamidophenylnaphtylketon 660
„ Nitrobenzaldehyd zu Dimethyldiamidonitrotriphenylmethan . 700
„ „ „ Nitrodimethylamidobenzhydrol . . . 669
„ Orthoameisenester zu Hexamethylparaleukanilin 699
„ Phosphorchlorid zu Dimethylanilinchlorphosphin 597
„ Phtalsäureanhydrid zu Phtalein 702
„ Tetramethyldiamidobenzophenon zur Leukobase des Hexamethylpararosanilins 664
„ Toluylsäure zu Farbstoff 694
nd Phtalsäureanhydrid zu Phenylbenzoylbenzoesäure 601
nin und Nitrobenzaldehyd zu Diphenyldiamidonitrotriphenylmethan . 700
keton und Phenol zu Diphenylendioxyphenylmethan 711
ethan zu Tetraphenyläthylen 676
und Oxalester zu Oxalessigester 645
und Guajakol zu Acetovanillon 598
„ Trimethyläthylen zu Essigsäuretrimethylenester 698
anhydrid und Phtalsäureanhydrid zu Phtalylessigsäure 626
„ „ Salicylaldehyd zu Kumarin 641
„ „ Traubenzucker zu Pentaacetyldextrose 698
„ „ Toluylaldehyd zu Methylzimtsäure 642
„ „ Trichlorbenzaldehyd zu Trichlorzimtsäure 642
yd zu Formose und Methose 634. 675
und Gallussäure zu Hexaoxydiphenylmethandikarbonsäure . . 651. 665
„ Nitrobenzol zu Dinitrodiphenylmethan 678
„ Nitromethan zu Nitroisobutylglycerin 633
„ Nitrophenol zu Dinitrodioxydiphenylmethan 678
„ Phenetidin zu Diamidodiäthoxydiphenylmethan 665
„ Phenole zu Oxyalkoholen 652
„ Phenylglykol zu Methylenphenylglykoläther 687
„ Salicylsäure zu Dioxydiphenylmethandikarbonsäure 689
ldehyd und Glycerinketon zu Akrose 653
hyd und Methylalkohol zu Glykoldimethylacetal 667
hlorid und Pentamethylbenzol zu Pentamethylbenzoesäure 601
rnin und Opiansäure zu Isonarkotin 685
nd Methylheptenon zu Homolinalool 696
und Jodmethyl zu Toluol 638
und Oxalester zu Dimethyloxalester 695
nsäure zu Adipinsäure 635
n zu Dithienyl 694
lehyd zu Diisopropylglykol 632
kohol und Phenol zu Isobutylphenol 704
id zu Diisobutyl 638
cetylen zu Methylisopropylketon 693
zu Cymol 625
d und Salzsäure und Toluol zu Methylbenzaldehyd 593. 636
„ „ „ Mesitylen zu Trimethylbenzaldehyd 593
d Propylalkohol zu Propylkresol 634
lkohol zu Terpen 605
re und Salicylaldehyd zu Kumarinkarbonsäure 616
nd Naphtalin zu Dinaphtylmethan 678
hol und Naphtylamin zu Naphtylmethyläther 708
„ Nitrobenzaldehyd zu Nitrobenzdiäthylacetal 667
„ Resorcin zu Resorcinmonomethyläther 627
„ Salicylsäure zu Aurintrikarbonsäure 689

Methylanilin und Tetramethyldiamidobenzhydrol zu Pentamethyltriamidotriphe-methan . . . .
Methyldiphenylamin und Tetrachlorkohlenstoff zu Methyldiphenylaminblau . .
Methylendiresorcylsäure und Salicylsäure zu Dioxyaurintrikarbonsäure . . .
Methylketol und Tetraäthyldiamidobenzhydrol . . . .
Naphtalin zu Dinaphtyl . . . .
Naphtalsäureanhydrid und Phenol zu Phtalein . . . .
Naphtol und Paraldehyd zu Äthylidenglykoldinaphtyläther . . . . . .
„ „ *Toluidin zu Tolylnaphtylamin* . . . .
Naphtylamin und Propylenbromid zu Propylidennaphtyldiamin . . . .
Naphtylaminsulfosäure und Tetramethyldiamidobenzhydrol zu Tetramethyldiam-naphtylaminmethansulfosäure . . . .
Nitrobenzaldehyd und phenylessigsaures Natrium zu phenylnitrozimtsaurem Natrium . . . .
Nitrobenzamid zu Nitrobenzonitril . . . .
Nitrobenzol und Toluidin zu Methylazoxybenzol . . . .
Nitrotoluol und Tetramethyldiamidobenzhydrol zu Tetramethyldiamidodinitrot-methan . . . .
Nitrotoluolsulfosäure und Toluylendiamin zu einem Diazokörper . . . .
Oxybutylameisenester zu Dimethylakrylester . . . .
Paraldehyd und Naphtol zu Äthylidenglykoldinaphtyläther . . . . . .
„ „ *Phenol zu Diphenoläthan* . . . .
Pentamethylbenzol und Phosgen zu Pentamethylbenzoylchlorid . . . . .
Phenol und Diphenylenketon zu Diphenylendioxyphenylmethan . . . . .
„ „ *Phtalaldehydsäure zu Oxyphenylphtalid* . . . .
„ „ *Phtalsäureanhydrid zu Phenolphtalein* . . . .
„ „ *Salicylsäure zu Dioxybenzophenon* . . . .
Phenylhydrazinlävulinsäure zu Methylindolessigsäure . . . .
Phenylhydrazonbrenztraubenester zu Indolkarbonester . . . .
Phenylhydroximtsäure zu Phenylhydrindon . . . .
Phtalid und Phtalsäureanhydrid zu Diphtalyl . . . .
Phtalylchlorid zu Biphtalyl . . . .
Phtalsäureanhydrid zu Biphtalyl . . . .
„ *und Resorcin zu Fluorescein* . . . .
„ „ *Tolylessigsäure zu Xylalphtalid* . . . .
Propiolsäureester zu Benzoylessigester . . . .
Propionsäure und Resorcin zu Propionylresorcin . . . .
Propionylchlorid zu Propionylpropionsäure . . . .
Propylidenphenylhydrazin zu Skatol . . . .
Pseudoharnsäure zu Harnsäure . . . .
Pyridyltrichloroxypropan zu Pyridyltrichlorpropylen . . . .
Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff zu Methan . . . .
Terpenalkohol zu Sesquiterpen . . . .
Thioalkohol und Traubenzucker zu Glukoseäthylmerkaptal . . . .
Thiodinaphtylamin zu Dinaphtylkarbazol . . . .
Weinsäure zu Pyroweinsäure . . . .
Zimtaldoxim zu Isochinolin . . . .

Nitrieren.

ı nitriert mit:
Salpetersäure.
lpetersäure.
er Salpetersäure.
nd Eisessig.
nd Schwefelsäure.
chwefelsäure.
ıre.
Salpetersäureanhydrid (?).
on von Nitrosokörpern.

Besondere Abschnitte sind gewidmet:
Der Nitrierung von Amidokörpern.
Der Verwendung der Nitrate von Amidokörpern.
Der Nitrierung acylierter, benzenylierter u. s. w. sowie alkylierter Amidokörper.
Dem Verhalten von Diazokörpern gegen Salpetersäure und salpetrige Säure.
Der Nitrierung aliphatischer Körper.

.mmenfassende Betrachtung dessen, was bisher hinsichtlich der :leistet worden ist, zeigt, dafs wir es wieder einmal mit einem ırbeitsmethoden zu thun haben, welches sich in sehr vielen Be- :h in seinem Anfangsstadium befindet. Gewifs kann man Nitro- entlich in aromatische Verbindungen aller Art einführen, aber 'aktum an sich ist man eigentlich noch nicht sehr weit hinaus- Wenn man sieht, wie sehr der Eintritt der Gruppen namentlich es Entstehens von Isomeren noch von uns unbekannten Faktoren wie sehr er von Nachbargruppen beeinflufst wird, überzeugt ht davon; denn mehr als dafs er durch Nachbargruppen beein- veifs man kaum. Was fast immer fehlt, ist die Möglichkeit, ı Einflufs vorhersehen zu können, dazu ist bisher kaum ein ıcht, das mufs noch heute rein ausprobiert werden, wie z. B. ıg des o-Nitroanilins zeigen wird. Arbeiten von einem theore- ıktisch so grofsen Werte wie die BAMBERGERS über die Vor- : sich beim Nitrieren von Amiden abspielen, sind wohl als die eine auf diesem seiner Aufklärung harrenden und so bedürftigen etrachten. Sie zeigen, dafs auch hier vieles hinsichtlich aller ionen wird klargelegt werden können, von dem wir bisher nur nis zu erreichen wissen, welche letztere uns, mangels der fehlen- stufen, dann meist als ein glücklich erreichtes Zufallsergebnis ıfs.

n der Nitrierung stets in Betracht kommende stark oxydierende Salpetersäure macht sich besonders darin geltend, dafs die :ie aromatischen angreifbaren aliphatischen Körper fast immer iert statt nitriert werden, so dafs man die meisten von ihnen egen darstellen kann.

Bei den aromatischen Körpern pflegt sich der Ring verhält
leicht nitrieren zu lassen, während etwa vorhandene Seitenketten an
nicht direkt nitrierbar sind. Ja diese aliphatischen Reste werden a
Ringe nicht gerade schwer durch Salpetersäure oxydiert, und zwar
leichter, je länger ihre Kohlenstoffkette ist. So erhielt FITTICA,[1]
Cymol $C_6H_4<{CH_3 \atop CH<{CH_3 \atop CH_3}}$ $(1) \atop (4)$ in gelinde siedende rote Salpetersäure vo

Gew. 1,5 eintrug, p-Nitrotolylsäure $C_6H_3.NO_2<{CH_3 \atop COOH}$ $(1) \atop (4)$, die sich bei
gießen des Gemisches in Wasser direkt ausscheidet. Die oxydierende W
der Salpetersäure nimmt aber mit sinkender Temperatur außerordentli
ab, während die niedrige Temperatur ihre nitrierende Kraft durchau
in dem Maße beeinflußt. So nitriert man denn jetzt Aldehyde gan
mit ihr bei Temperaturen, die womöglich unter 0° liegen. Doch h
dieses erst ziemlich spät erkannt, indem die Annahme näher lag, dal
hyde beim Behandeln mit der Salpetersäure sogleich zur zugehörige
säure würden oxydiert werden.

Seitenketten, und zwar solche aller Art, scheinen die Nitrierun
förmiger Atomkomplexe, im Verhältnis zu dem von Seitenketten
dachten Ring, stets zu erleichtern. So ist Toluol leichter nitrierbar als
und ebenso steht es mit dem Phenol. So werden wir sehen, daß w
die Darstellung des Trinitrophenols aus Phenol direkt nicht ganz lei
nicht glatt verläuft, die drei Nitrogruppen bequem ins Phenol einführt
wenn man es vorher sulfiert, also statt von ihm von der Phenolsul
ausgeht. Dabei scheint fast der Grundsatz zu gelten, je mehr Seite
desto besser.

Derartige Beeinflussungen müssen natürlich auf einer gewissen
seitigkeit beruhen. So ist die Phenolsulfosäure an sich sehr beständig
ihr aber erst Nitrogruppen einverleibt, so hat die Sulfogruppe eine
Beweglichkeit erlangt, daß sie hernach fast mühelos abspaltbar ist.
das nicht der Fall, so könnte ja auch die Methode gar nicht z. B. al
stellungsweise des Trinitrophenols, also der Pikrinsäure in Betracht k
es wäre ja sonst eine Methode zur Gewinnung von nitrierten Sulfosä

Die Übertragung des Verfahrens auf das α-Naphtol, führte bei
schon im Jahre 1869 zur Gewinnung von Dinitronaphtol[2] aus Napht
säure. Aber 10 Jahre später fand CARO,[3] daß sich neben den bewe
Sulfogruppen durch Steigerung der Sulfierungsenergie auch unbew
nitrierungsbeständige Sulfogruppen in das α-Naphtol einfügen lasse
gelangte so zur Dinitronaphtolsulfosäure, dem „Naphtolgelb S" d
währtesten Nitrofarbstoff. Also auch hier beruht noch alles auf Erf
nichts auf Theorie. Man kann etwa sagen, daß im allgemeinen l
Nitrierung von Sulfosäuren leicht Sulfogruppen abgespalten werden
daß das Vorhandensein schon einer Nitrogruppe den Eintritt einer
zu erschweren pflegt, woraus sich die Abspaltung von Sulfogrupp
energischerer Nitrierung, um zu höher nitrierten Produkten zu h
erklärt. Nach NÖLTING[4] scheint die Abspaltung der Sulfogruppen
leichter stattzufinden, je mehr Seitenketten aromatische Kohlenwas

[1] *Ann.* 172. 309. — [2] *B.* 2. 113. — [3] *D. R.-P.* 10785. — [4] *B.* 25. 1

So erfolgt denn z. B.[1] beim Nitrieren der Mesitylensulfosäure, der ulfosäure, der Benzolsulfosäure, der Dinitrobutyltoluolsulfosäure, der -xylolsulfosäure, sowie der Phenolsulfosäure eine Abspaltung der ppe. Doch lassen sich hieraus sichere Schlüsse auf das Verhalten Beziehung noch nicht untersuchter Säuren nicht ziehen. Sollte doch alten der Phenol-p-sulfosäure, in welcher bei weitergehender Nitrierung gruppe, um an die von ihr stets bevorzugte Parastelle zu gelangen, gruppe mit Leichtigkeit eliminiert, erwarten lassen, dafs z. B. auch ischer Nitrierung ein gleiches bei der Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure

Cl, NO_2, SO_3H (Benzolring)

wird. Denn ebenso wie bei dem Phenol die Ortho- und Parastelle für riff der Nitrogruppe bevorzugt sind, ist dieses auch bei dem Chlorbenzol , wie die relativ leichte Bildung von Dinitrochlorbenzol beweist. entsteht aber aus der o-Nitrochlorbenzolsulfosäure bei energischer g mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von rauchender säure (siehe dort) eine Dinitrochlorbenzolsulfosäure ohne Abspaltung ogruppe.

h günstiger als bei Anwesenheit der Sulfogruppe liegen die Ver- für die Weiterverarbeitung nitrierter Körper, wenn neben Nitro- Chlor am Ringe vorhanden ist. Dazu ist aber zu bemerken, dafs Körper nur sehr ungern Chlor aufnehmen, so dafs seine Einführung lorüberträger kaum zu erreichen ist; man wird deshalb, um Chlor e zu haben, erst chlorieren und dann nitrieren, denn die Gegenwart rs stört die nachherige Nitrierungsmöglichkeit nicht. Während an r Sulfogruppe, wenn sie wieder abgespalten wird, Wasserstoff tritt, an nämlich solches Chloratom hernach gegen alle möglichen Reste, in der alphatischen Reihe austauschen. Als Beispiel sei angeführt, ch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol[2] auf m-Amidotetraalkyldiamido- lmethan

$$C_6H_3\begin{cases}Cl\ (1)\\ NO_2(2)\\ NO_2(4)\end{cases} + H-C\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\ C_6H_4.NH_2\\ C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} = HCl.H-C\begin{cases}C_6H_4.N.(CH_3)_2\\ C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)_2\\ C_6H_4.N.(CH_3)_2\end{cases}$$

s Dinitrophenolmetaamidotetramethyldiamidotriphenylmethan entsteht. nnert die Beweglichkeit des Halogens also geradezu an das in Säure- n vorhandene Chloratom.

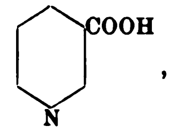
iter liefern z. B. o- und p-Chlornitrobenzol beim Erhitzen mit alko- n Ammoniak Nitranilin, während allerdings die m-Verbindung dieses n nicht zeigt. Also nicht nur die Nitrogruppen an sich, sondern re Stellung zum Chlor ist bestimmend für des letzteren erhöhte Be-

---

nn. 150. 521 und 186. 342. — [2] *D. R.-P.* 63026.

weglichkeit. Wir werden weiterhin im Kapitel Sulfieren seh diese Beweglichkeit des Chlors geradezu dazu benutzen kann, u als dem besten Wege Dinitrochlorbenzol in Dinitrobenzolsul zuführen. Kurzum das neben Nitrogruppen am Ringe vorhand zu Umsetzungen aller Art befähigt.

Wie die Verhältnisse beim Nitrieren stickstoffhaltiger Rin noch nicht viel bekannt. Die Grundzüge scheinen die gleichen stofffreien zu sein, d. h. Nebengruppen am Ringe erleichern de Nitrogruppe. So ist Nikotinsäure,



das ist also eine Pyridinmonokarbonsäure, überhaupt nicht nitrie α-Amidonikotinsäure[1] sich leicht in die Nitrosäure überführen l

Enthält der zu nitrierende Körper Amidogruppen, so verl sondere Berücksichtigung. Die Amidogruppen sind zu leicht o dafs sie ohne weiteres der Salpetersäure widerstehen. In ma genügt es schon die Amide in viel Schwefelsäure zu lösen. De ihnen ihr Übergang in schwefelsaure Salze in Gegenwart eines schusses der Säure gewährt, ist dann ausreichend. Aufserdem l weiteren Fällen von den salpetersauren Salzen der Amide ausg mein brauchbar als Schutz ist aber nur der Ersatz eines oder b stoffatome der Amidogruppe durch Reste aller Art. Sowohl A Alkylreste bewähren sich, Benzylidenverbindungen sind sehr br z. B. auch Verbindungen mit Purpurin kommen in Betracht, Auswahl ist aufserordentlich grofs. Nun zeigt es sich, dafs die A dieser Festlegung der Wasserstoffatome der Amidogruppe, ob nicht direkt am Ringe befinden, sondern von ihm durch das getrennt sind, dennoch von gröfstem Einflufs auf die Stelle ist Nitrogruppe beim nachherigen Nitrieren eintritt, welche der mög Nitroverbindungen also hernach allein oder wenigstens im Mafse erhalten wird. Wenn sich Benzylidenanilin $C_6H_5.N=$ schieden verhält vom Acetanilid $C_6H_5.N<^{H}_{C_2H_3O}$, so mag das dafs im ersteren beide Wasserstoffatome des Amidorestes feh eines von ihnen noch vorhanden ist. Theoretisch nicht ob ständlich ist aber der sich zeigende Unterschied zwische Benzanilid $C_6H_5.N<^{H}_{C_7H_5O}$ hinsichtlich der sich bildenden is während das abweichende Verhalten des Oxanilids

$$C_6H_5.N<^{H}_{OC}$$
$$C_6H_5.N<^{OC}_{H},$$

[1] *B.* 26. 2189.

ptsächlich Orthonitranilin liefert, vielleicht im Doppelmolekül besein mag. Nachdem es jetzt leicht möglich ist, die Amide auch zu ren (siehe Seite 242), also die beiden Wasserstoffatome durch je einen st zu ersetzen, scheint es wohl der Mühe wert, zu untersuchen, zu i Isomeren das Nitrieren z. B. von Diacetylanilin Dibenzoylanilin $N<^{C_7H_5O}_{C_7H_5O}$ u. s. w. führen wird.

rbeiten, welche sich ernstlich damit beschäftigen, genau festzustellen, von jedem der Isomeren sich bei Nitrierungen bilden, liegen bis jetzt ich nur von HOLLEMANN[1] vor. In ihnen bestimmt er z. B. die Mengen n isomeren Dinitrobenzolen,[1] die man bei der Weiternitrierung von enzol erhält, aus dem spezifischen Gewicht der alkoholischen Lösung meren, und bei der Nitrierung der Benzoesäure[2] ergiebt sich die Menge tstandenen isomeren Mononitrobenzoesäuren aus der Titration dieser che unter bestimmt eingehaltenen Bedingungen. Da solche Methoden für jeden einzelnen Fall besonders ausgebildet werden müssen, sei hier uf sie verwiesen. Sie können, abgesehen von ihrem grofsen wissenschaft-Werte, wenn es sich darum handelt speziell ein Isomeres für technische s darstellen zu wollen, gewifs von besonderem Interesse sein. Andererkann man aber vielleicht zu einer noch höheren Ausbeute an dem ders gesuchten Isomeren kommen, wenn man statt die Arbeitsbedingungen s Ausgangsmaterial abzuändern, lieber so verfährt, dafs man dieses in ein nahestehendes Derivat überführt, und von diesem ausgeht.

Wie verschieden sich z. B. eine Säure und ihr Ester beim Nitrieren tlich der Ausbeute an Isomeren verhalten können, dafür seien BRUNCKS[3] ungen angeführt, die sich auf Versuche zur Gewinnung des Indigos nthetischem Wege beziehen. Bei der Nitrierung der Zimtsäure nach lichen Methoden, sagt er, wird nur der kleinere Teil der Zimtsäure in rthonitroverbindung verwandelt, während der gröfsere Teil in das Paraerivat übergeht, einen Körper, der für die seinerzeit auf diesem Wege hte Indigodarstellung nicht verwendbar war. Dieses ungünstige Resultat s geändert werden, und es gelang durch Anwendung von Zimtsäureester der freien Säure die Nitrierung so zu leiten, dafs 70% der Säure in rthonitroverbindung übergeführt werden konnten.

Zunächst lassen wir jetzt folgen:

Die abgekürzte Tabelle des spezifischen Gewichtes der Salpetersäure bei 16,5° nach URE.[4]

Spez. Gew.	Säure-hydrat	Spez. Gew.	Säure-hydrat	Spez. Gew.	Säure-hydrat
1,500	93,0	1,482	86,4	1,453	78,0
1,498	92,0	1,476	84,6	1,446	76,2
1,494	90,2	1,470	82,7	1,439	74,4
1,488	88,3	1,464	80,9	1,431	72,6

Recueil des Trav. chim. des Pays-Bas 19. 79 und 20. 352. — [2] Z. P. 31. 79.
B. 33. Sonderheft zur Einweihung des Hofmannhauses S. LXXIV.
Die Verdünnung einer konzentrierten Säure mit Hilfe einer solchen Tabelle t man, da die Mengen der konzentrierten und verdünnten Säure umgekehrt

Spez. Gew.	Säurehydrat	Spez. Gew.	Säurehydrat	Spez. Gew.	Säurehydrat
1,423	70,7	1,300	47,1	1,146	24,1
1,415	68,8	1,289	45,5	1,134	22,3
1,406	66,9	1,276	43,7	1,123	20,4
1,394	64,1	1,258	40,9	1,111	18,5
1,383	62,3	1,246	39,1	1,099	16,7
1,368	59,6	1,234	37,2	1,088	14,8
1,358	57,6	1,221	35,3	1,076	13,1
1,348	55,9	1,208	33,5	1,059	10,2
1,338	53,9	1.196	31,6	1,048	8,4
1,322	51,1	1,183	29,7	1,037	6,5
1,311	49,2	1,171	27,9	1,027	4,7
		1,159	26,0		

Manche Nitrierungen lassen sich nur durch ganz reines Salpeter-hydrat erzielen. Das Hydrat erhält man wohl am leichtesten bei lang Destillation rauchender Salpetersäure mit der doppelten Schwefelsäure Sein spezifisches Gewicht wird dann zu 1,533 bei 15° gefunden.

Zur Darstellung gröfserer Mengen sehr konzentrierter Salpetersäure fährt man wohl selbst im Laboratorium jetzt am besten so, dafs m Anschlufs an das Patent von VALENTINER[1] getrockneten Salpeter mit Sch säure von 66° B. im Vakuum destilliert. Zur Erwärmung genügt ein W bad. Die übergehende Salpetersäure hat das spez. Gew. 1,53 bei 15° frei von Untersalpetersäure, salpetriger Säure, Chlor und Wasser. Sie an der Luft weifse Dämpfe aus.

GLOCK[2] will das Entstehen von Bisulfat bei der Salpetersäuregewi ganz vermeiden. Er erreicht dieses dadurch, dafs er Schwefelsäure allm zu auf wenigstens 120° erhitzten Salpeter fliefsen läfst, wobei sich Sal säure und neutrales Sulfat bilden.

Später[3] hat VALENTINER gefunden, dafs auch Salpetersäuren belie Konzentration, welche man ja in den Laboratorien vorrätig hat, durch malige Destillation mit konzentrierter Schwefelsäure im luftverdünnten R in recht hochgradige Säuren übergehen.

Wird z. B. ein Gemisch von 800 kg Schwefelsäure mit 1200 kg un Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 der Destillation unterworfen, so wird

---

proportional ihrem Gehalte sind, folgender Art: Man dividiert den Prozentgeha konzentrierten Säure durch den Prozentgehalt der verlangten verdünnten Säu erhält so einen Quotienten, der die Menge der verdünnten Säure anzeigt, d einem Teil konzentrierter entstehen wird. Man habe eine Säure von 1,476 spez. also von 84,6 % an NO_3H auf ein spez. Gew. 1,208 oder 33,5 % zu bringen; so findet man $\frac{84.6}{33,5} = 2{,}52$. Folglich hat man zu 100 Teilen der konzentrierten 152 Wasser zuzusetzen.

Soll dagegen ein bestimmtes Gewicht verdünnter Säure aus konzentriert reitet werden, sind z. B. 500 g Säure vom spez. Gew. 1,208 aus einer Säu 1,476 spez. Gew. darzustellen, so gilt das Verhältnis $\frac{500.33{,}5}{84{,}6} = 198$, und m 198 g der konzentrierten Säure mit 302 ccm Wasser zu mischen.

[1] *D. R.-P.* 63207. — [2] *D. R.-P.* 110254. — [3] *D. R.-P.* 88321.

tur 100° nicht zu übersteigen braucht, fast alles Wasser nebst Verunreinigungen von der Schwefelsäure zurückgehalten, während tersäure von 94—96 % Monohydrat übergeht.

anderes Verfahren[1] zur Darstellung hochprozentiger Salpetersäure mit wässeriger Schwefelsäure von nur 60° B. herstellen. Dazu soll ren werden, dafs, nachdem einmal Salpetersäure abdestilliert ist, zum ligen Natriumbisulfat die verdünnte Schwefelsäure gesetzt wird, won, unter Ausschaltung der Kondensationsvorrichtung, deren Wasser ft, und nun zum heifsen Polysulfat wieder Salpeter giebt, so dafs gs Bisulfat entsteht u. s. f.

e wirklich völlig wasserfreie, nach der Formel HNO_3 zusammen- Salpetersäure kann aber nach L. Meyer[2] nur so gewonnen werden, stärkste durch Destillation mit Schwefelsäure darstellbare Säure mit säureanhydrid versetzt und der Überschufs an diesem titrimetrisch t wird, worauf noch so viel einer etwas wasserhaltigen Säure zugerd, als zufolge der Analyse notwendig ist.

Anhydrid wird nach Meyer durch Destillation einer nahezu wasser- lpetersäure mit Phosphorsäureanhydrid, die sich ohne merkliche Er- miteinander mischen, gewonnen.[3] Es dient seinerseits jetzt zum aliphatischer Amide, wie wir sehen werden.

ll man Salpetersäure von salpetriger Säure befreien, welche oft die n verschlechtert, und ganz besonders schädlich ist, wenn es sich um g von Amiden in Gegenwart von viel Schwefelsäure handelt, weil zur Bildung von Diazokörpern Veranlassung giebt, so erhitzt man vom spez. Gew. 1,40) mit ca. 6 g Harnstoff auf jeden Liter bis fkochen und treibt einige Sekunden einen starken Luftstrom oder nrestrom durch die Flüssigkeit,

$$CO\!<\!{NH_2 \atop NH_2} + N_2O_3 = CO_2 + 2N_2 + 2H_2O.$$

ses Verhalten des Harnstoffes gegenüber der salpetrigen Säure hat aufgeklärt. Man kann auch so verfahren, dafs man ein wenig Harn- vornherein zum Nitrierungsgemisch setzt. Dadurch wird dann eben- Wirkung der salpetrigen Säure eliminirt.

ist schwer in die zahlreichen Methoden, welche zum Nitrieren dienen, ersicht zu bringen. Nach reiflicher Überlegung erwies es sich als für ck des Buches am geeignetsten so zu verfahren, dafs zuerst die ng aller ringförmigen Körper, abgesehen von den Amidokörpern, en wird, dafs dann die Amidokörper als Klasse für sich folgen, ich die aliphatischen Körper schliefsen, auf die noch einige allgemeine ngen folgen sollen. Es ist aber nicht zu vermeiden auch in den so nen Unterabteilungen manchmal kurz auf Amidokörper aufserhalb n gewidmeten Abschnitts zu rekurrieren.

---

[1] *R.-P.* 106962. — [2] *B.* 22. 23
pr. Ch. 2. 6. 342.
n. Ch. Ph. 3. 6. 37.

Nitrieren aromatischer Körper aufser Amidokörpern.

a) mit Salpetersäure.

Die Salpetersäure kommt zumeist im konzentrierten, selten im verd Zustande oder als reines Salpetersäurehydrat, sowie als Anhydrid zu wendung. Diese beiden letzteren Arten dienen bisher nur zum Nitrie acylierten Verbindungen. Wir finden sie deshalb in der diesen gew Unterabteilung.

Man nitriert mit der konzentrierten Säure in grofsen Zügen so, d den zu nitrierenden Körper, falls er flüssig ist, als solchen, falls er in Pulverform oder in wenig Wasser oder Alkohol bezw. Äther oder gelöst, mit der starken oder rauchenden Salpetersäure übergiefst. er sich der Einwirkung schwer zugänglich, trägt man ihn auch seine die Salpetersäure ein, die, wenn nötig, erwärmt wird.

In dieser Art können fast alle aromatischen Körper mit der be wähnten Ausnahme der Amine und sonstiger leichter oxydierbarer als barer Verbindungen behandelt werden.

Um auch gleich im Zusammenhange die Abscheidung der Nitroverbi aus den stark sauren Lösungen, in denen sie erhalten werden, zu ge folgendes mitgeteilt.

Manche Nitrokörper scheiden sich direkt aus der Mischung kryst aus. Die meisten müssen aber durch Eingiefsen der sauren Lösung in gewonnen werden, in welchem sie unlöslich zu sein pflegen. Trete beiden Fälle nicht ein, so werden sich die Nitroverbindungen aus wässerigen Lösung mit Äther ausschütteln lassen. Zur Vermeidung Arbeit, oder falls das Ausschütteln nicht angänglich ist, kann man die S säure vorsichtig auf dem Wasserbade abdampfen, indem man von Zeit Alkohol zusetzt, um Konzentrierung der Säure zu vermeiden. Auc man die Säure mit Natriumkarbonat neutralisieren, bevor man zum Abd schreitet, und den getrockneten Rückstand mit Alkohol, Äther extrahieren.

Suida und Plohn[1] hatten Äthylphenol durch Einfliefsenlas rauchende Salpetersäure nitriert und verdünnten darauf mit Wasser gröfste Teil des Nitroäthylphenols fiel aus; den im Wasser gelösten R wannen sie so, dafs sie die Lösung nach Neutralisation mit Ammoni Bleizuckerlösung fällten. Der erhaltene Niederschlag von Nitroäthylph war sehr explosiv und wurde deshalb in feuchtem Zustande durch S satz wieder zerlegt.

Wenn man auch die Nitrokörper durch das Verhalten arom Verbindungen gegenüber der Salpetersäure kennen gelernt hat, so hat doch inzwischen die Verhältnisse völlig geändert. Die Salpetersäu Zusatz wird zum Nitrieren heute fast nur noch im Laboratorium aber die grofse Erfahrung der Techniker hat dahin geführt, dafs in

[1] *M. Ch.* 1. 18.

ie Verwendung von Salpetersäure allein für diesen Zweck eigentlich hört hat.

Gründe dieses Wandels sind wohl sicher hauptsächlich folgende:

der Nitrierung ist doch Wasserbildung verbunden.

$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5.NO_2 + H_2O.$$

itrierung verlangt somit, dafs sich aus dem Molekül Salpetersäure yl ablöst. Nun ist aber das ganze Salpetersäuremolekül $NO_2—OH$, dem Sonnenlicht nicht widersteht, ein sehr wenig gefestigtes im z. B. mit dem der für die Sulfierung gebrauchten Schwefelsäure

Der hier nach dem Verlust des Hydroxyls übrig bleibende Rest

rseits zerfällt mit Leichtigkeit weiter, da die Trägheit des Stickstoff-len Sauerstoffatomen leicht macht, sich von ihm zu trennen, und ädliche oxydierende Nebenwirkungen neben der eigentlichen Nitrie-

Anregung einer glatteren Wasserbildung bei dem Prozefs mufs hr erwünscht sein. Sie wird zumeist durch Zusatz von konzen-hwefelsäure erreicht, die das entstehende Wasser sofort an sich wir werden noch sehr ausführliches über das Arbeiten mit dem on Salpetersäure und Schwefelsäure hören.

will es mir scheinen, dafs für Laboratoriumszwecke, wo Preisrück-tfallen, die Schwefelsäure gewifs oft durch andere weniger heroische tzbar sein wird. Eine Bestätigung meiner Ansicht scheint mir egen, dafs oft statt der konzentrierten Schwefelsäure, wenn auch hende Schwefelsäure, so doch ein Zusatz von dieser zur konzen-ure empfohlen wird. Damit ist dann, die sozusagen mehr mecha-iehungskraft der konzentrierten Schwefelsäure für das Wasser durch che Reaktion der Verbindung dieses Wassers mit dem Schwefel-rid ersetzt. In den vielen Fällen im Laboratorium, die für die durch ein Gemisch von Salpetersäure mit Schwefelsäure oder gar Schwefelsäure nicht geeignet sind, wird man deshalb statt der ure zu anderen chemisch das Wasser bindenden Mitteln mit Erfolg ch denke dabei z. B. an den Zusatz von Essigsäureanhydrid zur re, aber es sind ja noch viele viele ähnlich wirkende Agentien diesen Zweck denkbar.

zu Nitrierungen nur konzentrierte Salpetersäure Verwendung finden n wir von einzelnen Ausnahmen absehen, zeigt schon eine der kannt gewordenen Nitrierungen, in welchen sogleich die Stärke endenden Salpetersäure festgestellt wird. Sie ist von CAHOURS[1] be-und er sagt über die Einwirkung der Salpetersäure auf Anethol $=CH—C_6H_4.O.CH_3$ folgendes. Wendet man eine Säure von 36° an, so tritt eine sehr lebhafte Zersetzung ein. Erwärmt man ge etwas, so entwickeln sich reichlich rote Dämpfe, und man gelbe harzartige Materie. Nimmt man eine Säure von 34

[1] 41. 72. (1842).

bis 36°, so ist die Einwirkung ebenfalls noch lebhaft. Das An
wandelt sich bald in eine ölartige rötliche Materie, die viel
Wasser ist. Wendet man endlich eine Säure von 23—24° an,
Einwirkung viel weniger lebhaft als in den vorangegangenen Fällen;
stehen alsdann die gelbe harzartige Materie, die schon erwähnt
eine stickstofffreie Säure. Diese letztere ist also die Anissäure $C_6H_4<$
die durch Oxydation infolge der verdünnten Salpetersäure entsteht,
während ihm die starke Salpetersäure Nitroanissäure $C_6H_3 \begin{cases} NO_2 \\ OCH_3 \\ COOH \end{cases}$
hatte.

Somit fand er bereits, daſs konzentrierte Salpetersäure haupt
nitriert, verdünnte zugleich oxydiert.

Mitscherlich, der Entdecker des Nitrobenzols, war zu ihm d
handeln von Benzol mit konzentrierter Salpetersäure gekommen. Ab
in diesem einfachsten Falle bewährt sich diese Methode nicht, sonder
stellt man Nitrobenzol durch Einlaufenlassen von Benzol in ein Gem
100 Teilen Salpetersäure und 115 Teilen Schwefelsäure dar.

Verfolgen wir nun die Art und Weise, wie man mit konz
Salpetersäure allmählich zu arbeiten gelernt hat. Am meisten Interes
wohl die in neuerer Zeit angegebene Methode, um mit ihr aus Al
Nitroaldehyde zu erhalten. Diese Reaktion ist aber durchaus nicht
auf diesem Wege ausführbar. Wir werden sie auch in Gegenw
Schwefelsäure ausgeführt sehen, und uns überzeugen, daſs auch diese
etwas heikle Nitrierung, da doch eine Oxydation durch die Salpetersäure
liegt, leicht durchführbar wird, wenn man das zu Hilfe nimmt, was
schon vielfach im Buche hingewiesen haben, und auch hier vor der
die störend bewegliche Gruppe also die Aldehydgruppe festlegt in dem
man z. B. statt Benzaldehyd $C_6H_5—C\overset{H}{\underset{O}{<}}$ Benzylidenanilin $C_6H_5—C<$
nitriert und aus dem Nitroprodukt hernach den Nitroaldehyd durch
regeneriert.

Nach Jacobsen[1] erhält man durch einfaches Auflösen von 1 Teil
in 8—10 Teilen kalter rauchender Salpetersäure, Eingieſsen in Was
Umkrystallisieren des Niederschlags aus Alkohol ein Nitroxylol vom
punkt 29°. Man sieht, wie leicht man zu Nitrokörpern kommen
namentlich wenn die Ausbeute nicht berücksichtigt wird.

Taege[2] nitrierte noch den Salicylaldehyd, also Orthooxybenz
entweder durch vorsichtiges Eintragen in rauchende Salpetersäure un
kühlung, kühlte also noch nicht unter 0° ab, oder durch Kochen
dünnter Säure. In beiden Fällen entstand nebenbei auch Nitrosalic
durch Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasserdämpfen oder mit
bisulfit konnte dieselbe entfernt werden. Es lagen zwei Nitrosalicyl
vor, welche durch die verschiedene Krystallisationsfähigkeit ihrer Ba
oder ihr eigenartiges Verhalten gegen Natriumbisulfit getrennt wurde
höher schmelzende (125°) Aldehyd bildete mit Bariumchlorid 6 oder

[1] B. 17. 160. — [2] B. [illegible]

ser enthaltende gelbe Flitter, welche sich aus der zweiten Krystalli-
gaben, während zuerst orangefarbige Krystalle mit 2 Molekülen
ls Bariumsalz eines bei 107° schmelzenden Aldehyds ausgeschieden
Die Natriumsulfitverbindung des Aldehyds vom Schmelzpunkt 125°
diejenige mit dem vom Schmelzpunkt 107° krystallisierte nicht.
r hier diese Trennungsmethode anführen, so geschieht es, weil wir
m Abschnitt „Trennung isomerer Verbindungen" sehen werden, wie
entsprechende Methode später technische Verwertung zur Trennung
hyden gefunden hat. Sie ist vielleicht einer ziemlich allgemeinen An-
fähig. Zur Feststellung ihrer Konstitution wurden die beiden Alde-
r höher schmelzende in neutraler, der andere in alkalischer wässeriger
wit Kaliumpermanganat oxydiert. Der erstere ergab eine Nitrosalicyl-
m Schmelzpunkt 227—228° (COOH:OH:NO_2 = 1:2:5), der letztere
he vom Schmelzpunkt 126° (COOH:OH:NO_2 = 1:2:3).

ch RIECHE[1] hat noch angegeben, dafs das Nitrieren des m-Methoxy-
ehyds $C_6H_4<\begin{matrix}CHO & (1)\\ O.CH_3 & (3)\end{matrix}$ eine heikle Operation sei. FRIEDLÄNDER und
BER[2] kamen aber leicht zum Nitroaldehyd, als sie 25 g des Aldehyds
mal in stark unter 0° abgekühlte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,46
n und dann die Lösung bei + 10° eine Stunde sich selbst über-
Die entstehenden isomeren Nitroaldehyde lassen sich durch Benzol

ie ERDMANN[3] fand, macht die Überfühung des α-Naphtalinsulfosäure-
s in einen Nitrokörper, im Gegensatz zum β-Körper, Schwierigkeiten.
itroprodukt fällt leicht schmierig aus, aber in folgender Art erzielt man
glatten Verlauf der Reaktion. In einen 2 Liter fassenden Steintopf,
von einer Kältemischung umgeben ist, und in den ein Rührer taucht,
n 600 ccm rote rauchende Salpetersäure vom spez. Gew. 1,475 ge-
und bis auf — 5° abgekühlt. Unter fortwährendem Rühren werden
200 g fein zerriebenes α-Naphtalinsulfochlorid in kleinen Portionen im
aume von 30—40 Minuten eingetragen. Dabei darf die Temperatur bis
+ 3° steigen. Man rührt weiter, bis nach ungefähr einer Stunde sich
Nitrierungsprodukt krystallinisch abzuscheiden beginnt. Dann giefst man
ünnem Strahle auf Eis, wodurch sich der Nitrokörper flockig abscheidet.
dem Auswaschen verreibt man ihn in einer Schale mit Sodalösung,
trocknet das wieder ausgewaschene Produkt im Vakuum. Das Gewicht
trockenen Produkts ist etwas höher, als es sich für das Mononitroprodukt
chnet, es scheint immer etwas Dinitroprodukt zu enthalten. Da es beim
n etwas salpetrige Säure abgiebt, bewahrt man es zweckmäfsig über
onkalk auf.

MARTIUS[4] hatte angegeben, dafs Binitronaphtol von kalter Salpetersäure
e Zersetzung gelöst werde, beim fortgesetzten Kochen mit Salpetersäure
r unter Bildung von Phtalsäure und Oxalsäure zerfalle, und es gelang ihm
r Zeit nicht, den Körper in eine Trinitroverbindung in die Naphtopikrinsäure
zuführen. ECKSTRAND[5] kam aber zu dieser Verbindung, als er Dinitro-
htol in einem Kolben mit dem vierfachen Gewicht einer Mischung aus

[1] *B.* 22. 2348. — [2] *B.* 28. 1385. — [3] *Ann.* 275. 235. — [4] *Z. Ch.* 1868. 82.
[5] *B.* 11. 162.

gleichen Teilen rauchender und gewöhnlicher konzentrierter Salpe[illegible]
übergoſs und das Gefäſs im Wasserbade unter häufigem Umschütteln [illegible]
Stunden lang auf 40—50°, doch nicht höher erwärmte. Ohne daſs [illegible]
Lösung eingetreten wäre, wurde schlieſslich in viel Wasser gegossen. [illegible]
entstehende Niederschlag bestand aus Trinitronaphtol nebst noch [illegible]
ändertem Ausgangsmaterial, die durch Krystallisation getrennt wurden. [illegible]
beute etwa 20 % der theoretischen.

Wie manchmal ganz besondere Kunstgriffe für Nitrierungszwecke [illegible]
sind, ersehen wir aus dem Verfahren von SCHMIDT[1] zur Nitrierung [illegible]
Phenanthren. Nachdem er selbst bei einer Abkühlung auf −10° [illegible]
Arbeiten mit Salpetersäure von 1,5 spez. Gew. fast nur nichtkrystallisi[illegible]
Harze erhalten hatte, und die Anwendung von Salpetersäure von 1,35 [illegible]
Gew. bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls sehr schlechte Ausbeuten [illegible]
mischte er 1 Teil Phenanthren mit $3^1/_2$ Teilen groben, vorher mit Sal[illegible]
säure gewaschenen Sandes, und übergoſs das Gemisch darauf mit 8 [illegible]
Salpetersäure von 1,35 spez. Gew., worauf es gut verrieben wurde. Der [illegible]
satz von Sand ist erforderlich, um eine innigere Berührung des Phenanth[illegible]
mit der Säure zu ermöglichen, da bald nach beginnender Einwirkung [illegible]
Kohlenwasserstoff zu einer zähen klebrigen Masse zerflieſst, die von ihr [illegible]
schwer durchdrungen wird. Die Mischung wurde bei einer Temperatur [illegible]
etwa + 10° 3—4 Tage sich selbst überlassen, dann ausgewaschen und [illegible]
Rückstand aus 90 prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Etwa 49 % [illegible]
angewandten Phenanthrens waren auf diesem Wege in einen Mononitrok[illegible]
übergeführt.

Auch abgesehen von den Amidokörpern, denen wir ja einen besond[illegible]
Abschnitt widmen wollen, lassen sich manche Körperklassen bezw. Kö[illegible]
mit sehr empfindlichen Gruppen trotz aller Vorsicht nicht direkt nitri[illegible]
Zu ihnen gehören z. B. das p-Bioxybenzol (Hydrochinon) und die Tri[illegible]
benzoesäure $C_6H_2(OH)_3COOH$ (3. 4. 5. 1.) (Gallussäure).

NIETZKI[2] führte das Hydrochinon deshalb vorher ins Diacetylhydrochi[illegible]
über, das in die 5—6 fache Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 ei[illegible]
tragen wurde. Dabei ward derart gekühlt, daſs die Temperatur + 10° n[illegible]
überstieg. Nachdem das Ganze dann noch einige Stunden in einer K[illegible]
mischung gestanden hatte, wurde mit Eiswasser das Dinitrodiacetylhydrochi[illegible]
ausgefällt. Die Acetylgruppen werden schon durch kalte Kalilauge w[illegible]
abgespalten. Während Gallussäure an sich durch Salpetersäure zu Oxal[illegible]
oxydiert wird, wird ihr Triäthyläther ziemlich glatt nitriert und liefert d[illegible]
nach SCHIFFER[3] — allerdings unter Abspaltung von CO_2 — den Monon[illegible]
pyrogalloltriäthyläther $C_6H_2<^{NO_2}_{(O.C_2H_5)_3}$.

Bei empfindlichen Körpern wird man natürlich immer gut thun, [illegible]
Temperatur möglichst niedrig zu halten. Dieses Schutzmittel gegen Nebenreak[illegible]
tionen ist für Körper mit stickstoffhaltigen Ringen ganz besonders in Betra[illegible]
zu ziehen.

CIAMICIAN und SILBER[4] verfuhren deshalb so, daſs sie ein klei[illegible]
Quantum von ps-Acetylpyrrol, welches bei gewöhnlicher Temperatur [illegible]

---

[1] *B.* 12. 1154. — [2] *Ann.* 215. 142. — [3] *B.* 25. 722. — [4] *B.* 18. 413.

völlig zerstört wird, in Mengen von 4—5 g in Kölbchen, die
ılpetersäure enthielten, welche durch eine Kältemischung auf
ühlt waren, eintrugen und die erhaltene Lösung alsdann in Eis-
ı. Allerdings bilden sich trotz dieser Vorsichtsmaſsregeln gleich
lene Nitroverbindungen, wie sie später gefunden haben.

anderer Art milderten Meyer und Stadler[1] die Einwirkung
ure, indem sie ihr immer nur Spuren des Objekts zum Angriff
amen nämlich so zum Mono- und Dinitrothiophen, daſs sie das
s Thiophen mittels eines Luftstromes durch rote rauchende
leiteten.

ten ist die Addition von Salpetersäure an ungesättigte Ver-
obachtet. Als Gräbe und Stindt[2] Dibiphenylaethen

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > C = C < \begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}$$

erter Salpetersäure behandelten, wirkte sie in der Kälte nicht
man den Kohlenwasserstoff 1/4 Stunde mit Eisessig und etwas
Salpetersäure, so scheiden sich beim Erkalten lange Nadeln aus.
liese Krystalle mit alkoholischer Kalilauge, so wird der Kohlen-
generiert, der dann wieder vollkommen stickstofffrei ist. Auch
stimmen mit der Bildung des Additionsprodukts

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > C.NO_2 - C.NO_2 < \begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}$$

ıen nun zu Nitrierungen durch mit Wasser verdünnte Salpeter-
An diese soll sich die Verdünnung durch Eisessig und ähnliches

e, in denen mit Wasser verdünnte Salpetersäure bereits nitrierend
. wir im groſsen ganzen als Ausnahmen betrachten müssen.
ɪᴇ[3] hatte schon im Jahre 1859 gefunden, daſs man reichlich
rhält, wenn man 2 Teile Phenol in 100 Teilen heiſsen Wassers
Auflösung 3 Teile rauchende Salpetersäure zusetzt.
chulze[4] gehört auch das β-Methylnaphtalin zu den Körpern,
durch schwächere Salpetersäure leicht nitriert werden. Das
ıkt erhielt er, als er β-Methylnaphtalin mit der berechneten
zentiger Salpetersäure übergoſs und durchschüttelte. Das Gemisch
ɪn selbst. Nachdem die erste Einwirkung vorüber ist, fügt man
der angewandten Salpetersäuremenge gleiches Quantum konzen-
ıfelsäure zu, und erhitzt bis fast zum Sieden. Beim Abkühlen
Krystalle von α-Nitro-β-Methylnaphtalin aus, die beim Lösen
was Dinitroprodukt zurücklassen.

:648. — [2] *Ann.* 291. 4. — [3] *Ann.* 110. 151. — [4] *B.* 17. 844.

Diese Beobachtungen waren aber vereinzelt geblieben. Gen[illegible]
suchungen in der Hinsicht haben dann NORTON und ALLEN[1] ange[illegible]
haben die Einwirkung einer Salpetersäure von 1,029 spez. Gew. [illegible]
in dieser Hinsicht geprüft und 1 g Methylacetanilid in 100 ccm [illegible]
gelöst und unter Rückflufs zum Sieden erhitzt. Nach zweistündig[illegible]
schied sich beim Erkalten Dinitromethylanilin aus; selbst mit ein[illegible]
starken Salpetersäure erhielten sie noch diese Verbindung, aber wenig[illegible]
Äthylacetanilid verhielt sich ebenso. Phenylacetanilid (Acetdiphenyl[illegible]
in Trinitrodiphenylamin über. Das Kochen von Phenylbenzamid[illegible]
tagelang fortgesetzt werden; neben dem erhaltenen Trinitrodiphenyl[illegible]
aber viel Ausgangsmaterial unverändert. Es ist nach ihnen wahr[illegible]
dafs die Einführung der Nitrogruppen um so leichter von statten [illegible]
leichter sich der Säurerest aus den Aniliden entfernen läfst.

LELLMANN und DONNER[2] fanden bei der Prüfung des Verhal[illegible]
Phenacyltoluidins gegen Salpetersäure, dafs die 22 prozentige wässri[illegible]
bereits im stande ist, die Base in eine Mononitroverbindung $\overset{1}{CH_3}.C$[illegible]
$\overset{4}{NH}.CH_2.CO.C_6H_5$ umzuwandeln, während eine 65 prozentige Säure [illegible]
Dinitroverbindung führt.

Bietet die Nitrierung durch mit Wasser verdünnte Salpeter[illegible]
ganzen nur geringes Interesse, so liegen die Verhältnisse bei der Ver[illegible]
mit Eisessig ganz anders. Sie erinnern schon an die Nitrierungen in Ge[illegible]
von konzentrierter Schwefelsäure, und Eisessig mag ja auch schwach [illegible]
bindend wirken, während dem Verfasser also Essigsäureanhydrid und [illegible]
Körper manchesmal noch angebrachter erscheinen wollen. Die lösend[illegible]
des Eisessigs ermöglicht dabei die Salpetersäure auf gelöstes Mater[illegible]
sehr gleichartig einwirken zu lassen. Man kann bei ihr öfters mit be[illegible]
Mengen Salpetersäure auskommen, während alle im vorangehenden mi[illegible]
Verfahren einen sehr grofsen Überschufs an Salpetersäure erfordern. [illegible]
z. B. löste 10 g Paraacettoluid in 45 g Eisessig und versetzte die Lös[illegible]
der berechneten Menge Salpetersäure (37 g von 1,47 spez. Gew.). [illegible]
schien ihm die Bildung von Dinitroprodukten an und für sich [illegible]
geschlossen, da nie Salpetersäure im Überschufs vorhanden, und au[illegible]
ihre Einwirkung durch die Gegenwart des Eisessigs gemindert ist.

Der m-Nitro-p-oxybenzaldehyd $C_6H_3.CHO.NO_2.OH$ (1. 3. 4.) wu[illegible]
MAZZARA[4] durch Erwärmen von p-Oxybenzaldehyd mit verdünnter [illegible]
säure, von HERZFELD[5] durch Nitrierung einer Lösung in konz[illegible]
Schwefelsäure dargestellt. Sehr glatt und einfach gestaltet sich die Da[illegible]
dieses Körpers, wenn man nach BRÜHL[6] 1 Teil p-Oxybenzaldehyd in [illegible]
Eisessig löst, dazu etwas mehr als die berechnete Menge Salpetersäu[illegible]
Gew. 1,4) giebt und schwach erwärmt. Die Lösung erstarrt nach ku[illegible]
zu einem aus gelben Nadeln bestehenden Krystallbrei. Den in der [illegible]
lauge gelösten Nitroaldehyd gewinnt man durch Fällung mit Wasser.

Das Dinitrokarbazol hat lange für schwer darstellbar gegolten.

---

[1] *B.* 18. 1995. — [2] *B.* 23. 169. — [3] *B.* 13. 1088. — [4] *J. B.* 1877. [illegible]
[5] *B.* 10. 1269. — [6] *B.* 28. 2413.

e aber gefunden, dafs man es leicht erhält, wenn man eine
von 1 Teil Karbazol $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!NH$ mit 5 Teilen Eisessig auf 80°
langsam und unter Umrühren 1,3 Teil Salpetersäure vom spez.
eintrágt, und hierauf noch eine halbe Stunde auf 100° erhitzt.
lten krystallisiert dann das Dinitrokarbazol[2] $\begin{matrix} C_6H_3.NO_2 \\ | \\ C_6H_3.NO_2 \end{matrix}\!\!>\!NH$ aus.

ADEL und KOLB[3] mischten 140 g m-Kresol mit 140 g Eisessig, kühlten
5° ab und liefsen langsam eine auf — 15° abgekühlte Mischung von
Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) mit 400 g Eisessig einfliefsen. Während
/2 Stunden, die dieses dauerte, stieg die Temperatur nicht über — 1°.
an wurde die rotbraune Masse auf 1 kg Eis gegossen und noch mit
g Wasser vermischt. 12 Stunden später wurden die Krystalle auf dem
gesammelt und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Aus dessen
stand wurden die Krystalle mit Wasserdampf destilliert, und so wurden
12 g flüchtiges und 47+18 g nichtflüchtiges Nitro-m-Kresol erhalten.

Die Nitrierung in einer ätherischen Lösung hat BENEDIKT[4] ausgeführt.
iste 10 g Brenzkatechin in 500 ccm Äther und versetzte die Lösung
4 ccm rauchender Salpetersäure. Nach 24 stündigem Stehen enthielt der
r Mononitrobrenzkatechin. Eugenol wurde in derselben Weise behandelt
liefert nahezu quantitativ Nitroeugenol. Die Verarbeitung der Lösung
so statt: Aus der rotbraunen Flüssigkeit wurde nach 24 Stunden die
ptmasse der nicht in Reaktion getretenen Salpetersäure durch tropfen-
n Zusatz von alkoholischem Kali ausgefällt, dann wurde das Flüssige
Kaliumnitrat abgesogen und neuerdings so lange mit alkoholischer Kali-
versetzt, als noch ein roter Niederschlag von Nitroeugenolkalium
nd, welcher in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt
le.

b) mit Nitriersäure.

Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure.

Die Nitriersäure haben HOFMANN und MUSPRATT[5] zuerst zum Nitrieren
tzt. Sie geben an, dafs die Umwandlung des Nitrobenzols in Dinitro-
ol selbst beim Kochen mit stärkster rauchender Salpetersäure nur äufserst
sam erfolge, aber augenblicklich eintritt, wenn man Benzol oder Nitro-
l tropfenweise in eine Mischung aus gleichen Teilen rauchender Salpeter-
e und konzentrierter Schwefelsäure giefst, solange sich die Flüssigkeiten
inander mischen. Dann erhitzt man einige Minuten zum Sieden, worauf
Ganze beim Abkühlen zu einem Krystallbrei von Dinitrobenzol erstarrt.
In der Technik ist sie nach FRIEDLÄNDER[6] überall an Stelle der früher
wandten kostspieligen und unbequem zu verarbeitenden rauchenden
petersäure getreten, und gestattet infolge der wasserentziehenden Wirkung

[1] *D. R.-P.* 46438. — [2] *B.* 25. 132. — [3] *Ann.* 259. 210. — [4] *M. Ch.* 3. 386.
[5] *Ann.* 57. 214. (1846). — [6] *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation*, 1. 3.

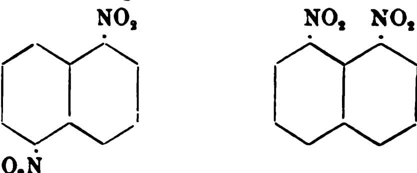
der Schwefelsäure ein Arbeiten mit nahezu der theoretischen Menge säure bei völliger Ausnutzung derselben.

Man arbeitet mit dem Gemisch, wie mit der Salpetersäure selbst. Toluol, Xylol werden mit ihm in der Kälte nitriert, Naphtalin bei Dinitrobenzol u. s. w. erhält man durch Einwirkung von Nitriersäure Wärme auf die entsprechende Mononitroverbindung.

Nach ARMSTRONG und ROSSITER[1] wirkt die Schwefelsäure nicht in dem Sinne, dafs sie die Konzentration der Salpetersäure auf ihr erhält, sondern sie giebt aus von ihnen geltend gemachten the Gründen der Umsetzung eine bestimmte Richtung.

Bevor wir jetzt zu Verfahren übergehen, welche sich nur auf die Ni beziehen, wollen wir einige Arbeiten kennen lernen, die uns die abw Resultate zeigen, welche die einzelnen Nitrierungsmethoden bei ih wendung für dasselbe Ausgangsmaterial ergeben. Beginnen wir Arbeit GASSMANNS,[2] welche sich auf einen Kohlenwasserstoff bezieht

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin ergiebt haup α-Nitronaphtalin vom Schmelzpunkt 61°. Steigert man die Energ Reaktion, und zwar entweder durch weitere Nitrierung des α-Nitron mit Salpetersäure oder durch direktes Weiterverarbeiten mit Salpeter säure, so entsteht der Hauptsache nach Dinitronaphtalin in zwei I das 1,5- und das 1,8-Dinitronaphtalin:



Ersteres ist das sogenannte α-Dinitronaphtalin, letzteres die β-Verl Die beiden Verbindungen lassen sich durch die Eigenschaft der α-Verl in Aceton im Gegensatz zum 1,8-Dinitronaphtalin schwer löslich trennen. BEILSTEIN[3] hat eine Methode mit gewöhnlicher Schwef Salpetersäure angegeben, um die beiden Isomeren zu erhalten. Bei Verfahren erhält man, weil die Nitrierung zu schwach ist, aber der Hau nach die α-Verbindung neben Mononitronaphtalin, welches man mit S kohlenstoff auszieht und das sich als Rohprodukt durch seine Kl und einen niederen Schmelzpunkt kennzeichnet, sowie eine geringe β-Dinitronaphtalin.

In der Technik scheint es darauf anzukommen, ein an 1,5-Ver reicheres Material zu gewinnen. Da aber das 1,8-Derivat der am lei zugängliche Perinaphtalinkörper ist, welcher jedoch wegen der gering beute, die nach älteren Angaben erzielt werden, als schwer erhaltbar be werden mufste, hat GASSMANN Versuche angestellt, um gerade die bindung in besseren Mengenverhältnissen zu gewinnen.

Die Möglichkeit des Ersatzes der Nitrogruppe durch die Amid und deren Diazotierung und Weiterverarbeitung gestattet ja von ihm zahlreichen Periderivaten zu kommen.

---

[1] *B.* 24. R. 721. — [2] *B.* 29. 1243. — [3] *Ann.* 202. 219.

erbesserung der Ausbeute gelingt auch, wenn man die Konzen- zum Nitrieren verwendeten Säuren erhöht.

n trägt z. B. allmählich 128 g Naphtalin in 110 g Salpetersäure von ıalt unter Vermeidung allzu starker Wärmeentwickelung durch Wasser- ı; das in Schuppen in der Flüssigkeit als Suspension befindliche wird in einem gewissen Momente flüssig, und färbt sich gelb, Mononitroverbindung entsteht. Man läfst das Reaktionsgemisch ıtteln erkalten und giebt dazu langsam die kalte Mischung von röhnlicher Schwefelsäure von 93 % Monohydrat, 100 g rauchender ıre von 60 % Anhydrid, welches vor dem Hineingeben der 150 g are von 61,7 % HNO_3 bereitet und kaltgestellt worden war. Von emisch giebt man eine einmalige Portion zu, wobei Erwärmung . Der so erhaltenen intensiven Reaktion giebt man zunächst freien ist dann abkühlen und giebt den Rest allmählich zu. Bei dieser eise, welche zweckmäfsig unter Feuchtigkeitsabschlufs vorgenommen wie bei den folgenden Beispielen, nur der Anfang der Reaktion der weitere Verlauf geht relativ ruhig vor sich. Man erwärmt nun len auf dem Wasserbade und giefst jetzt die noch warme Flüssigkeit, as geballte Dinitronaphtalin in fester Form enthält, es ist dies der velcher die Reaktion kennzeichnet, in 5 Liter Wasser, filtriert und ıit ebenso viel Wasser nach. Das Rohprodukt wird auf dem Wasser- rocknet; es enthält, ebenso wie das nach den folgenden Methoden Dinitronaphtalin, kein Mononitroprodukt, was durch Ausziehen mit cohlenstoff erwiesen werden kann. Man erreicht dieses hauptsächlich dafs man während der Reaktion gut durchschüttelt, um alles ölige onaphtalin mit dem Säuregemisch in intimem Kontakt zu halten, ein ff, der ja so oft von den besten Erfolgen begleitet ist.

Trennung der gebildeten Binitroderivate erreicht man, indem man :ene Rohprodukt mit Aceton so lange auszieht, bis der Rückstand bei 4° schmilzt; derselbe, die α-Verbindung, kann dann beispielsweise ol umkrystallisiert werden und schmilzt bei 214°. Die β-Verbindung Lösung und ist nach einmaliger Rekrystallisation rein. Zweckmäfsig t man hierbei einen SOXHLETschen Extraktionsapparat und pulvert :ene Rohdinitronaphtalin.

Ausbeute betrug:

an Rohprodukt 206 g,	Theorie 218 g,	also 94,5 %.	
1,5 oder α-Dinitronaphtalin	79 g	also 36,2 %	der Theorie
1,8 „ β-Dinitronaphtalin	115 g	„ 52,7 %	„ „
	194 g	88,9 %	

sind also 5,6 % Verluste in der Krystallisation zu suchen; dieselben n grofsen Teil der 1,8-Verbindung zu.

.28 g Naphtalin wurden mit 110 g 61,7 prozentiger Salpetersäure ert. Sobald die Mononitroverbindung sich gebildet hat, setzt man sam unter Kühlung und Vermeidung von Ansteigen der Temperatur sch aus 300 g 92 prozentiger Schwefelsäure von 66° Bé. und 100 g hydrid enthaltender rauchender Schwefelsäure nebst 150 g Salpeter- 61,7 % HNO_3 zu.

Nachdem alles eingetragen worden ist, läfst man $1^1/_2$ Tage unter schütteln in Berührung, wobei sich schon das Mononitroderivat in Dinitronaphtalin verwandelt. Man führt die Reaktion zu Ende, indem während 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

Rohprodukt	214 g	Theorie 218 g	98,1 % Ausbeute
α-Dinitronaphtalin	58 g		27 % „
β-Dinitronaphtalin	146 g		67 % „
			94 % Ausbeute.

Zu bemerken ist, dafs in diesem Falle das Rohprodukt bedeutend ist, als das nach irgend einer anderen Methode erhaltene. Saure Verbind wie Phtalsäure, waren bei dieser Arbeitsweise nicht nachzuweisen, Verlust, bestehend in schmierigen gelben Produkten, war unbedeutend. Ergebnisse dieser Arbeitsmethode sind etwas schwankender Natur, da einem anderen Falle aus 213 g Rohprodukt 31 % α-Verbindung er konnte.

3. Man nitriert bei gewöhnlicher Temperatur 128 g Naphtalin mit Salpetersäure von 61,7 % HNO_3. Das Ende der Reaktion ist der A blick, in welchem alle Naphtalinschuppen in die gelbe, obenauf schwim ölige Mononitroverbindung verwandelt sind. Man setzt nun hierzu, Rücksicht auf Erwärmung, aber so langsam, dafs keine Gasentwickelun kein Zischen entsteht, das kalte Gemisch von 300 g Schwefelsäure mit H_2SO_4 und 100 g 60 % Anhydrid enthaltender rauchender Schwefel Nachdem alles zugegeben worden ist, erwärmt man zwei Stunden au Wasserbade und behandelt dann das Rohprodukt wieder auf die angeg Weise. Das Produkt schmilzt ziemlich hoch, enthält aber ungefähr Mononitroderivat und zeigt folgende Zusammensetzung:

Gesamtausbeute roh	200 g	Theorie 218	91,7 % der Theorie
Mononitroverbindung	20 g		10 % des Produk
α-Dinitronaphtalin	46 g	23 % des Rohprodukts	21,1 % der Theorie
β-Dinitronaphtalin	114 g		52 % der Theorie

Hier sind folglich die Verhältnisse weniger günstig.

4. Man mischt 260 g Salpetersäure zu 61,7 % mit dem Oleum 300 g Schwefelsäure zu 92 % H_2SO_4 und 200 g rauchender Sch säure mit 60 % Anhydrid, welches man zuvor abgekühlt hat. Hierzu man langsam 128 g Naphtalin, indem man Temperaturstöfse thunlichst am besten also mit Wasser kühlt. Man schüttelt häufig und er schliefslich 12 Stunden auf dem Wasserbade. Das Produkt, welch kleinen Kugeln geballt ist, ergiebt:

Ausbeute	215 g	Theorie 218 g	98,6 % der Theorie
Mononitroverbindung	0 g		
α-Dinitronaphtalin	52 g		23,8 % „ „
β-Dinitronaphtalin	148 g		67,9 % „ „

Gassmann giebt an, dafs dieses einige Hauptversuchsglieder der sind, welche er durch mannigfache Abänderungen der Bedingungen e hat. Diese Mitteilungen sind gewifs beweisend für die im Eingang d schnittes aufgestellte Behauptung, dafs das Nitrieren sich noch ga Stadium des Probierens befindet. Sie lehren aber wie die Erfahrung

jetzt übergehen, welche bei der Nitrierung von Brombenzol ge-
l, den weniger Geübten, in welcher Weise etwa man solche Probe-
usführt.

z und Parry[1] fanden im Jahre 1896, als sie eine beträchtliche
Orthonitrobrombenzol brauchten, bei Durchsicht der verschiedenen
emachten Angaben, dafs die direkte Nitrierung des Brombenzols
ge Mengen der Orthoverbindung liefert. Sie versuchten sie dann
oacetanilid mit Hilfe der Diazoperbromidreaktion darzustellen. Die
war aber auch hier eine sehr schlechte und das Produkt sehr

ihren weiteren sich hier anreiheuden Versuchen wurde die Trennung
stets gleichzeitig bildenden Para- und Orthoverbindung durch
ation aus verdünntem Alkohol bewirkt. Die Paraverbindung ist in
lkohol leicht löslich und auch in der Kälte lösen sich bis zu 1,4 g
m von ihm. Auch in heifsem, verdünntem Alkohol z. B. 1 Teil
tiger Spiritus auf 1 Teil Wasser ist sie noch ziemlich leicht löslich,
ltem Alkohol von dieser Konzentration ist sie fast unlöslich, indem
lesselben nur 0,1 g aufnehmen. Die Verwendung von Holzgeist
ı hier daraus, dafs in England Holzgeist Denaturierungsmittel für
. Diese Löslichkeitsversuche bildeten die Grundlage ihrer exakten
methode. Durch Krystallisation des Rohprodukts aus verdünntem
ann die gesamte Paraverbindung nach einmaliger Krystallisation fast
en werden. Die Orthoverbindung, welche viel löslicher ist, scheidet
ler Mutterlauge in Gestalt langer Nadeln oder als Öl langsam aus.
eit der verschiedenen Krystallisationen wurde an den Schmelzpunkten
ler Schmelzpunkt der Paraverbindung liegt bei 125°, der der Ortho-
g in reinem Zustande bei 40°.

auchende Salpetersäure (20 ccm) wurde in einem Kolben auf dem
le auf 100° erhitzt und Brombenzol (10 ccm = 15 g) mittels eines
chters bis unter die Oberfläche der Säure einfliefsen gelassen. Es
en sich Ströme nitroser Dämpfe und die Reaktion wurde weiter
is die Entwickelung aufhörte. Das Produkt wurde in Wasser ge-
d dadurch eine hell citronengelbe, körnige Masse, welche flockige
nthielt, zur Abscheidung gebracht. Ihr Gewicht betrug 12,79 g.
ere Menge von 0,3 g vom Schmelzpunkt 38—44°, offenbar ein
von Para- und Orthoverbindung, liefs sich aus der sauren Flüssig-
nen.

Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden die folgenden
ı erhalten.

	7,31 g	vom Schmelzpunkt	125,5° (p-Verbindung),	
tterlauge	0,81 g	„ „	41° (lange Nadeln)	3,88 g (o-Verbindung).
	1,69 g	„ „	41° „ „	
erdünnen	0,54 g	„ „	38° „ „	
	0,84 g	„ „	36,5—40° „ „	

Gesamte Ausbeute 66,3% der Theorie.

Mengenverhältnis (thatsächlich abgeschiedene Mengen)

para : ortho = 1 : 0,53.

---

9. 788.

Die geringe Ausbeute in diesem Falle rührt ohne Zweifel v
Verflüchtigung sowohl der Ortho- als auch der Paraverbindung wäh
Nitrierungsprozesses her, denn sowohl bei diesem, als bei allen ihren
Versuchen verlief die Reaktion ohne jede Bildung teeriger Neben
und ohne jede Verfärbung der Flüssigkeit.

2. 15 g Brombenzol wurden langsam in 20 ccm rauchender
säure bei gewöhnlicher Temperatur einfließen gelassen. Die Reaktio
sofort und es trat reichliche Entwickelung nitroser Dämpfe ein, i
die Mischung erhitzte. Nach beendigter Reaktion wurde das Gan
Wasser gegossen, die feste Substanz abfiltriert und gut mit Wass
waschen. Das rohe Gemenge wog getrocknet 18,43 g. Es wurde i
verdünntem Alkohol gelöst und wie vorher verfahren.

Die Gesamtausbeute betrug 95,2 % und das Mengenverhältnis
ortho = 1 : 0,65.

3. 15 g Brombenzol wurden in eine gutgekühlte Mischung vo
Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42 und 15 ccm Schwefelsäure
gelassen.

Die Reaktion ging viel weniger heftig vor sich als in dem vorhe
Falle und die Dampfentwickelung und Erhitzung verliefen langsa
keine weitere Einwirkung mehr bemerkbar war, wurde die Mischun
erwärmt, um die Reaktion sicher zu Ende zu führen, und darauf
Wasser verdünnt. Das Rohprodukt ward gut ausgewaschen und
dem Trocknen 18,9 g.

Das Umkrystallisieren ergab eine Gesamtausbeute von 97,7 %
Mengenverhältnis para : ortho = 1 : 0,44.

4. Bei der Nitrierung von Monobrombenzol in Eisessig zeigte
versuch, daſs nur eine geringe Einwirkung eintrat, bevor nicht
starke Schwefelsäure zu der Mischung gegeben wurde. Wenn diese
durch Erwärmen einmal eingeleitet war, so setzte sie sich fast auge
weiter fort, eine beträchtliche Menge nitroser Dämpfe entwickelte
die Mischung erstarrte. 10 g lieferten 5,32 g Para- und 1,74
verbindung. Ausbeute 81,4 % der Theorie, und Mengenverhältn
ortho = 1 : 0,51.

Dieser Versuch wurde in gröſserem Maſsstabe wiederholt. 30 g
C_6H_5Br), 20 ccm Eisessig und 20 ccm Salpetersäure wurden in einem
Kolben miteinander vermischt und die Mischung erwärmt, bis d
Flüssigkeit klar geworden war. Darauf wurden 20 ccm konzentrierte
säure langsam einflieſsen gelassen. Als etwa die Hälfte der Säure
war, begannen nitrose Dämpfe zu entweichen und die Flüssigkeit
sich stark.

Nach etwa 5 Minuten hatte die Reaktion vollständig aufgehör
Flüssigkeit, welche sich in zwei Schichten getrennt hatte, wurde m
Liter kalten Wassers verdünnt. Das Produkt erstarrte, es wurde mi
gewaschen, schlieſslich auf einem Filter gesammelt. So wurden
trockenes Rohprodukt erhalten.

Das saure Filtrat der Nitrierungsflüssigkeit schied etwas Ö
wurde im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdam
ätherischen Extrakts wurden noch 0,85 g Krystalle vom Sch
39—45° gewonnen.

ı Umkrystallisieren des lufttrockenen Nitrierungsprodukts aus ver- Methylalkohol ergab eine Gesamtausbeute von 89,4 % der Theorie Mengenverhältnis para : ortho = 1:0,51.

fanden, wie schliefslich bemerkt sei, dafs, wenn man das Monobrom- mit gewöhnlicher starker Salpetersäure selbst eine Zeitlang erwärmt, r sehr geringe Einwirkung stattfand.

ch diesen Versuchen hat es den Anschein, dafs das Verhältnis zwischen stehenden Para- und Orthoverbindung, welches sich unter den ver- sten Bedingungen bildet, immer annähernd dasselbe ist. Diese That- t auffallend und steht im Widerspruch mit den Erfahrungen anderer ter. So giebt ARMSTRONG[1] an, dafs die Menge der entstehenden rbindung stets nur eine geringe ist.

RTE und PARRY glauben jedoch, dafs die verhältnismäfsig geringe e an Orthoverbindung, welche von anderen Beobachtern erhalten teilweise durch die Thatsache erklärt wird, dafs sowohl o- als p-Nitro- zol bei einer Temperatur von 100° schon recht flüchtig sind, und Orthoverbindung selbstverständlich mehr als die p-Verbindung, denn litrobrombenzol sublimiert bereits bei 100° in weifsen Nadeln. Schon Kochen mit dem angewandten Lösungsmittel verursacht daher eine igung beider Isomeren.

neigen deshalb zu der Annahme, dafs die Orthoverbindung wahr- schon früher in befriedigender Ausbeute erhalten wurde, dafs sie weder verloren gegangen oder übersehen worden ist. Selbst bei An- von verdünntem Alkohol scheidet sie sich nur sehr langsam aus erlauge ab, und man kann letztere selbstverständlich nicht konzen- da hierbei eine beträchtliche Verflüchtigung eintreten würde. Sie ie deshalb 3—4 Tage stehen. Wenn man die rohe Substanz und Krystallausscheidung wägt, so zeigt sich, dafs in der Mutterlauge bstanz enthalten als auskrystallisiert ist, während man bei einem nur v angestellten Versuch diesen Umstand leicht übersehen haben wird.

er den Einflufs der Zeit und Wärme auf den Verlauf von Nitrierungen iter Angaben von WEHR[2] mitgeteilt: 2 g Paratolylessigsäure waren g rauchender Salpetersäure auch nach 12stündigem Stehen noch nicht en. Als das Gemisch dann auf dem Wasserbade abgedampft wurde, ine Mono- und Dinitrosäure entstanden. Als weitere 2 g in 10 g Eis- löst und mit 10 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) auf dem Wasser- wärmt wurden, bildete sich m m-Dinitro-p-tolylsäure. 2 g mit 10 g ler Salpetersäure übergossen (spez. Gew. 1,52), ergaben nach drei- lichem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur Mononitrotolylessigsäure. iche Quantum lieferte mit einer Mischung von 5 g rauchender Säure nd 10 g reiner Schwefelsäure Dinitroparatolylessigsäure. Als schliefs- Ausschliefsung jeder Oxydationswirkung 5 g rauchende Salpetersäure g reines Schwefelsäurehydrat auf −10° abgekühlt und 3 g Säure mit sicht eingetragen wurden, dafs die Temperatur nicht höher als +10° ırde ebenfalls m-m-Dinitro-p-tolylessigsäure erhalten.

UER[3] macht über den Einflufs verschiedener Arten des Nitrierens die

---

[1] Ch. 1887. 585. — [2] *Dissert.* Freiburg 1891. — [3] *B.* 24. 2835.

Angaben, dafs, wenn man zu einer Lösung von Butyltoluol in rauchende Salpetersäure langsam hinzufügt, man ein mit Wasser flüchtiges Öl erhält, welches sich als Mononitrobutyltoluol erweist. man den Kohlenwasserstoff jedoch in rauchende Salpetersäure unter Abkühlen eintröpfelt und dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen erhält man ein Gemisch von Mono-, Di- und Triderivaten. Zum Tri butyltoluol, dem künstlichen Moschus, kommt man aber, wenn man Kohlenwasserstoff langsam in der Kälte in das fünffache Gewicht eines menges von 1 Teil Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) und 2 Teilen rau Schwefelsäure von 15 % Anhydridgehalt einträgt, und die Mischung 8—9 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es fällt hernach beim giefsen in Wasser ein noch nicht ganz reines krystallinisches Trinitr aus, welches, um zu einem analysenreinen Präparat zu kommen, nochmals in der gleichen Weise nitriert wird.

Baeyer[1] hat seiner Zeit angegeben, dafs bei der Einwirkung petersäure auf Phenolphtalein

$$C_6H_4<\begin{matrix}C<(C_6H_4.OH)_2\\COO\end{matrix}$$

kein Dinitroprodukt zu erhalten ist, dafs vielmehr bei der gelindesten wirkung höher nitrierte Produkte entstehen. Im Jahre 1889[2] wurde konstatiert, dafs das Produkt, welches bei der Einwirkung von vier Molekülen Salpetersäure bei einer Temperatur von 0—30° auf eine von 1 Mol. Phenolphtalein in der fünffachen Menge konzentrierter S säure sich bildet, hauptsächlich aus einem Tetranitrophenolphtalein Bei Anwendung von nur 2 Mol. Salpetersäure bildet sich aber auch Tetranitroderivat, wenn auch in bedeutend geringerer Menge, und so weniger, je niedriger die Temperatur gehalten wird. Derivate mit Nitrogruppen konnten aus dem letztgenannten Reaktionsprodukt gestellt werden, obgleich zweifelsohne solche in demselben vorhanden

Arbeitet man aber unter Verdünnung mit Eisessig, so bleibt wirkung bei der Bildung eines Dinitrophtaleins stehen.

Zur etwaigen Umwandlung desselben in ein Tetranitroderivat dann dasselbe hernach in einer Lösung von konzentrierter Schw nochmals mit 2 Mol. Salpetersäure behandeln.

Wenn man somit auf eine Lösung von 100 Teilen Phenolph 1000 Teilen Eisessig ein Gemisch von 70 Teilen Salpetersäure spez. Gew. und 210 Teilen konzentrierter Schwefelsäure bei etwa wirken läfst, so erwärmt sich die Flüssigkeit schwach und nach Abkühlen scheidet sich das Nitroprodukt ab, welches abfiltriert nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig sich als reines Dinit phtalein erweist.

Wird man nun, wenn man Fluorescein

$$C_6H_4<\begin{matrix}C<\left(\begin{matrix}C_6H_3.OH\\C_6H_3.OH\end{matrix}>O\right)\\COO\end{matrix}$$

in gleicher Weise behandelt, entsprechende Resultate erhalten?

[1] *Ann.* 202. 73. — [2] *D. R.-P.* 52211.

ꞏff der Quantität an Ortsisomeren, welche man bei Nitrierung
Verbindungen erhält, wird die Verwendung der Salpetersäure
ꞏersäure ebenfalls sehr verschiedene Resultate geben können. So
ꞏÖLTING[1] Toluol mit Salpetersäure allein vorwiegend Para- (etwa
ꞏalpeterschwefelsäure jedoch hauptsächlich (auch etwa 60—66 %)
ꞏnol. Die Temperatur beim Nitrieren und die Konzentration der
ꞏflussen jedenfalls auch hier die Mengenverhältnisse der Isomeren.
ꞏnd SCHMIDT[2] konstatierten, dafs, während aus der Xylolsulfosäure

CH_3, CH_3, SO_3H

anhaltenden Kochen mit rauchender Salpetersäure, wie beim
it dem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure nur die
erbindung

CH_3, NO_2, NO_2, CH_3, SO_3H

neben der letzteren noch eine zweite Dinitroxylolsulfosäure erhält

CH_3, NO_2, NO_2, CH_3, SO_3H,

lie Lösung von 1 Teil Xylolsulfosäure in dem gleichen bis
ꞏwicht Eisessig mit einer Mischung von je 1 Teil rauchender
, 1 Teil rauchender Schwefelsäure und einem Dritteil Phosphor-
ꞏ dem Wasserbade so lange kocht, bis die Entwickelung roter
ꞏhört hat. Da diese zweite Dinitrosäure auch aus der (6)-Nitro-
ꞏNitroverbindung beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure gebildet
damit ihre Beziehung als (6,5)-Dinitroxylolsulfosäure sicher be-
ꞏhdem aus den Reaktionsmassen der Nitrierung die flüchtigen
wiederholtes Eindampfen mit Wasser entfernt sind, werden die
osäuren als Barium- oder Bleisalze getrennt. Die Verbindungen
itrosäure sind durchweg leichter löslich.

en wir nun einige Fälle, in denen mit Hilfe rauchender Schwefel-
ꞏrch die Reaktion entstehende Wasser chemisch gebunden wird.
ꞏRDT[3] erhielt durch allmähliches Eintragen von 2 Teilen fein
ꞏTerephtalsäure in ein Gemisch von 15 Teilen entröteter rau-

ꞏ2672. — [2] *B.* 19. 1425. — [3] *B.* 10. 145.

chender Salpetersäure und 22,5 Teilen krystallisierter Pyroschwe auffolgendes Erwärmen der Mischung bis zur vollständigen Eingießsen in Wasser Nitroterephtalsäure. Der größte Teil säure scheidet sich sogleich aus, der Rest wird aus der Mutt weiteres Eindampfen gewonnen.

HAEUSSERMANN und MARTZ[1] kamen zur m-Dinitroterephtals $NO_2.COOH.NO_2$—1,3,4,5), indem sie 1 Teil Mononitroterephta Gemenge von 10 Teilen Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) mit 20 T der Schwefelsäure von 40 % Anhydridgehalt eintrugen, das Ganze auf 180—190° erhitzten und schließlich in Eiswasser gossen.

Das 1,2,4,6-Chlortrinitrobenzol hat PISANI[2] nach der geeigneten Methode durch die Einwirkung von Phosphorpen Pikrinsäure

$$C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + PCl_5 = C_6H_2Cl(NO_2)_3 + POCl_3 +$$

dargestellt. Zu seiner Gewinnung im großen behandelt man dinitrobenzol[3] in folgender Art in Gegenwart von rauchender mit starker Salpetersäure. 100 kg Chlordinitrobenzol

$$C_6H_3Cl(NO_2)_2 + HNO_3 = C_6H_2Cl(NO_2)_3 + H_2O$$

werden in 200 kg rauchender Schwefelsäure von 40 % Anhydı und mit einem Gemisch von 400 kg Schwefelsäuremonohydra starker Salpetersäure allmählich auf 140—150° erhitzt. Nac scheidet sich das Chlortrinitrobenzol in Krystallen ab, die mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol g

Wir gehen jetzt zur Verwendung gewöhnlicher konzent säure über.

Trinitrochlorbenzol $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, dessen Darstellung w lernten, wirkt auf Nitrophenolkalium so ein, daß Tetranitrophe

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + \begin{matrix}KO\\NO_2\end{matrix}{>}C_6H_4 = C_6H_2(NO_2)_3—O—C_6H_4.N$$

Löst man 1 Teil von diesem in konzentrierter Schwefelsäu Kühlung ein Gemisch von 5 Teilen Salpetersäure und el säure allmählich zufließen, worauf man schließlich auf W erhitzt, so fällt beim späteren Verdünnen mit Wasser äther aus.

[1] *B.* 26. 2983. — [2] *Cr.* 39. 852. — [3] *D. R.-P.* 78309.
[4] *D. R.-P.* 81970.

hon einmal erwähnte Trinitronaphtol (Seite 728) erhielten DIEHL
mit Hilfe des Säuregemisches in folgender Art: Sie zerrührten
rtes Dinitronaphtol in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure.
ng wurde gut gekühlt und nun rauchende in Schwefelsäure ge-
tersäure zufliefsen gelassen. Nach längerem Stehen wird die
in Eiswasser gegossen. Der herausfallende Niederschlag ist der
nach Trinitronaphtol. Durch Variieren der Menge der an-
Säuren suchten sie die Bedingungen für die beste Ausbeute fest-
Schliefslich erhielten sie aus 100 g Dinitronaphtol 25 ccm Salpeter-
1500 g konzentrierter Schwefelsäure nach zehntägigem Stehen
: theoretischen Ausbeute. Die Reaktionsmasse stand während der
in kaltem Wasser und wurde täglich umgerührt, um so die Mischung
u halten, was von wesentlichem Belang ist.

TZ[2] übergofs 3 Teile Diphenyl in einem Kolben mit 6 Teilen kon-
Salpetersäure von 1,45 spez. Gew. und 1 Teil konzentrierter
ire. Zur Beendigung der sich teilweise schon in der Kälte voll-
Reaktion wurde noch kurze Zeit gekocht, worauf beim Erkalten
zu einem Krystallbrei erstarrte. Nach diesem Verfahren erhält
)initrodiphenyl leicht und frei von seinen Isomeren, wenn man die
mpe gut abgesogenen und gewaschenen Krystalle einige Male mit
skocht.

end früher bei der Nitrierung von Naphtalinsulfosäuren fast durch-
htet war, dafs die Nitrogruppe in die α-Stelle tritt,[3] gelang es im
0,[4] folgender Art zur β-Nitronaphtalindisulfosäure zu kommen. Als
aterial dient reine 1,5-Naphtalindisulfosäure. 28 kg derselben
a gepulvert in 90 kg Schwefelsäure verteilt, und zu der auf 0°
n Mischung bei dieser Temperatur 10 kg Salpetersäure von 40° B.
it 10 kg Schwefelsäure hinzugegeben. Nach kurzem Stehen wird
ng auf Eis gegossen, worauf 40 kg Soda eingetragen werden. Das
z der gesuchten Nitronaphtalindisulfosäure scheidet sich ab und
alzwasser gewaschen. Im Filtrat bleibt das leicht lösliche Natrium-
Nitronaphtalindisulfosäure 1, 4, 8, während also das schwerlösliche
z die Konstitution

SO_3H / NO_2 / SO_3H

man auch beim Nitrieren wie bei manchen anderen Reaktionen,
Salze bequemer als die freien Säuren zugänglich sind, von ihnen
ann, sehen wir aus folgenden Mitteilungen:

g Bariumsalz der $\alpha_1\,\alpha_3$-Naphtalindisulfosäure[5] sollen in 600 kg
ire von 66° B. eingerührt und mit 60 kg Salpeterschwefelsäure
HNO_3-Gehalt bei 10—15° nitriert werden. Man rührt dann

. 1661. — [2] *Ann.* 174. 221. — [3] *B.* 23. 77. — [4] *D. R.-P.* 65997.
-*P.* 70857.

einige Stunden, gießt auf Eis, setzt Kalkmilch zu, filtriert, ve
bis zur völligen Abscheidung des Kalkes, filtriert wieder, und
gesäuerte Filtrat ein, bis das Natriumsalz der $\alpha_4 \alpha_1 \alpha_2$-Nitronaph

NO₂ SO₃H
SO₃H

auskrystallisiert.

In der Einleitung erwähnten wir, daß die Orthonitrochlor
sich ohne Abspaltung ihrer Sulfogruppe (siehe Seite 719)
läßt, sie liefert dabei folgende Dinitrosäure,

$$C_6H_3(Cl)(NO_2)(SO_3H) + HNO_3 = C_6H_2(Cl)(NO_2)_2(SO_3H) + H_2O,$$

wenn man[1] 27,5 kg o-nitrochlorbenzolsulfosaures Kalium in 1
säure von 25 % Anhydridgehalt löst, und dazu 15 kg rauc
säure von 87 % giebt. Die Mischung wird auf 120—130° e
beendeter Nitrierung in Wasser gegossen. Die abgeschied
werden abfiltriert und umkrystallisiert. Man kann auch v
ausgehen, dieses sulfieren, und im Sulfierungsgemisch dan
Nitrierung vornehmen. (Die Säure tauscht also ihr Chlor se
Gruppen aller Art aus, ist somit wertvolles Ausgangsmaterial
einer großen Anzahl organischer Substanzen.)

Während die anfangs aus niedrig hydroxylierten Anth
dargestellten Nitroverbindungen als Farbstoffe kaum Wert
späteren Untersuchungen das p-Dinitrochrysazin von nachstehe

OH CO OH
NO₂ CO NO₂

für Färbereizwecke verwertbar. Man kommt zu ihm, i
Lösung von 15 kg Chrysazin[2] in 200 kg Schwefelsäure v
Temperatur von 20—30° 39 Liter Nitriersäure, im Liter
enthaltend, einrührt. Schon während der Nitrierung sch
verbindung in hellgelben Flocken aus. Nach einigen Stu
Asbestfilten ab und wäscht mit Wasser aus, um von der
unreinigungen zu trennen.

Der Einfluß der Temperatur ist auf den Verlauf au
und auf die Ausbeute natürlich von bedeutendem Einfl

[1] *D. R.-P.* 116759. — [2] *D. R.-P.* 98639.

ER und ZUURDEEG[1] nitrierten Azoxybenzol so, daß sie 20 g
it einer Mischung von 200 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,50) und
efelsäure (spez. Gew. 1,80) übergossen. Gießt man diese Mischung
Wasser, so erhält man ein stark harziges Produkt. Kühlten sie
während des Nietrierens stark ab, so hatte sich nach 24 Stunden
Menge des entstandenen Trinitroazoxybenzols frei von harzigen
gungen abgeschieden. Aus 60 g Azoxybenzol erhielten sie nach
uf -20^0 55 g, nach Kühlung auf -10^0 35 g Rohprodukt, während,
g Azoxybenzol bei $+10^0$ verarbeiteten, selbst nach längerer Zeit
lem Gemische nichts ausschied.

ı kann man bei der Einführung mehrerer Nitrogruppen die Nitrierung
iedenen Temperaturen vornehmen, was namentlich hinsichtlich der
len Isomeren wichtig sein kann. So kommt man speziell zur
ro-3-naphtalinmonosulfosäure

NO_2 NO_2 ... SO_3H,

ın 230 kg naphtalinsulfosaures[2] Natrium in 1150 kg Schwefelsäure
B. einträgt, wobei ein Steigen der Temperatur über 30^0 zu ver-
st. Dann wird auf 0^0 abgekühlt und Salpeterschwefelsäure ent-
'0 kg HNO_3 bei 0^0 bis -10^0 hinzugegeben. Nach einigen Stunden
ildung der Mononitrosäure vor sich gegangen. Fügt man nun eine
Ienge Salpeterschwefelsäure, 60 kg HNO_3 enthaltend, bei einer 10^0
rschreitenden Temperatur zu, so entsteht unter lebhafter Reaktion
rosäure. Man gießt nach mehrstündigem Stehen die Reaktionsmasse
le einer gesättigten Salzlösung ($NaCl.Na_2SO_4$ oder K_2SO_4), wobei
roverbindung größtenteils ausfällt, was vollständig beim Abkühlen

Schwefelsäure kann auch dazu dienen, die oxydierende
g der Salpetersäure hintanzuhalten. Man wird das in
renzfällen beobachten, in welchen konzentrierte Salpeter-
die doch theoretisch im Verhältnis zur wasserfreien
ıoch als eine verdünnte Säure betrachtet werden kann, nach
sonst viel stärker verdünnten Säure oxydierend statt
ıd wirkt.

vird Alizarinblau, das ist Dioxyanthrachinonchinolin

CO OH OH CO N ,

. **255.** 319. — [2] *D. R.-P.* 67017.

von wasserfreier Salpeterschwefelsäure leicht nitriert, **während** wass
Salpeterschwefelsäure nicht oder oxydierend einwirkt.

Man trägt deshalb zur Gewinnung der Nitroverbindung 1 Teil
pulvertes Alizarinblau[1] in ein Gemenge von $1^1/_2$ Teilen Salpeters
47^0 B. und 4,5 Teilen $20\,^0/_0$ Anhydrid enthaltende Schwefelsäure
und erwärmt langsam auf 20^0. Sobald eine mit Wasser gefällte
gewaschene Probe, in Schwefelsäure gelöst, nicht mehr das charakt
Spektrum des Alizarinblaus zeigt, wird die Masse in verdünnte
Eis gekühlte Sodalösung gegossen. Das ausfallende schwer lösliche
salz wird abfiltriert und ausgewaschen, und aus ihm mittels Säure
Nitroalizarinblau ausgeschieden.

Es sei nun an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, dafs man
in schwefelsaurer Lösung erhaltenen Nitroverbindungen sogleich, nach
die Mischung auf Eis oder in Eiswasser gegossen hat, in dieser Fl
nicht nur mit Zinkstaub zu Amidoverbindungen reduzieren kann, sond
Zinksulfat weder das Diazotieren noch das Oxydieren stört, die
gleich weiter zu diazotieren oder oxydieren, auch zu kondensieren u. s. w.
Ein Beispiel, das scheinbar noch etwas komplizierter als der hier ange
Fall ist, wird uns über ein derartiges Vorgehen belehren.

So verfuhr z. B. LUFF,[2] um zur Nitro-m-oxyzimtsäure zu
folgender Art. Die leicht darstellbare m-Nitrozimtsäure reduziert
m-Amidozimtsäure

$$C_6H_4(NH_2)\text{—}CH{=}CH\text{—}COOH$$

Diese Amidozimtsäure nitrierte er, indem er je 30 g von ihr in der
Menge englischer Schwefelsäure löste und langsam unter Wasserkühl
berechnete Menge Kaliumnitrat eintrug. Hierbei bildet sich o-Nitro-
zimtsäure

$$C_6H_3(NO_2)(NH_2)\text{—}CH{=}CH\text{—}COOH$$

Die erhaltene Lösung wurde sodann ohne weiteres in Wasser gegos
mit überschüssigem Natriumnitrit versetzt, worauf, wenn man sie lan
stehen läfst, die Diazoverbindung auskrystallisiert. Doch ohne di
zuwarten, wurde sie sogleich (siehe Seite 495) gekocht, und nach d
hören der Stickstoffentwickelung heifs filtriert,

$$C_6H_3(NO_2)(N{=}N.HSO_4)\text{—}CH{=}CH\text{—}COOH + H_2O = C_6H_3(NO_2)(OH)\text{—}CH{=}CH\text{—}COOH + N_2 + H$$

[1] *D. R.-P.* 59190. — [2] *B.* 22. 291.

dem erkalteten Filtrat die Orthonitrometaoxyzimtsäure aus-
ə.

Nitrieren von Aldehyden.

ə Oxydation hintanhaltende Wirkung der Schwefelsäure in der
zeigt sich besonders in ihrer Verwendbarkeit zur Herstellung
ldehyde, die auf dem Wege schon so vielfach ausgeführt ist, dafs
men möchte, es sei jetzt wohl so ziemlich jeder aromatische
rekt nitrierbar. Trotzdem wird es meiner Meinung sehr oft an-
in, statt des Aldehyds ein nahestehendes Derivat, in welchem das
ındene Sauerstoffatom nach Art der Benzylidenverbindungen aus-
ist, zu nitrieren. Die Methode scheint bisher nur bei Amido-
wo wir von ihr näheres hören, ausgeführt zu sein, aber es liegt
Grund vor, sie nicht auch bei nichtamidierten Aldehyden anzuwenden.

n-Nitroanisaldehyd $C_6H_3\begin{cases} CHO\ (1) \\ NO_2\ (3) \\ OCH_3\ (4) \end{cases}$ erhält man nach EINHORN und
›,[1] wenn man Anisaldehyd unter Umrühren bei einer 0° nicht
den Temperatur in ein Nitriergemisch einträufelt, das aus der be-
Menge konzentrierter Salpetersäure und der 20fachen Menge kon-
Schwefelsäure besteht. Ist die Nitrierung beendet, so läfst man
eit noch etwa eine Stunde lang stehen und fällt hernach den ge-
troaldehyd durch Eintragen in viel Wasser aus, wobei er sogleich
siert.

NER[2] hat die Methode ebenfalls angewendet, und gefunden, dafs,
bei der Darstellung des Nitroanisaldehyds das Nitriergemisch nicht
0° hält, sondern die Temperatur, wenn auch nur vorübergehend,
de über Null steigen läfst, zwei Nitrogruppen in den Anisaldehyd
relche jedenfalls beide in Metastellung zur Aldehydgruppe stehen.
produkt krystallisiert aus heifsem Petroläther in kleinen, gelblichen
elche bei 86° schmelzen, und in fast allen Lösungsmitteln leicht
l, wenig dagegen in heifsem Wasser und Petroläther.

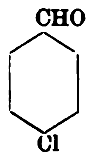
Nitrieren des 2, 5-Dichlorbenzaldehyds verfuhren GNEHM und
[3] so, dafs sie 5 g Aldehyd allmählich und unter stetem Rühren
schung aus 37,5 g rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) und
zentrierter H_2SO_4 (spez. Gew. 1,835) eintrugen, und dabei die
· durch Eiskühlung zwischen 0° und 10° hielten. Der Aldehyd
indig in Lösung. Nachdem man bei gewöhnlicher Temperatur noch
stehen gelassen hat, wird das Säuregemisch langsam in Wasser
Durch Umkrystallisieren des sogleich ausfallenden Niederschlages
ichlorbenzaldehyd aus Alkohol erhält man ihn rein.

ı der Parastelle chlorierte m-Nitrobenzaldehyd ist lange unbekannt
Chloriert man nämlich m-Nitrobenzaldehyd, so entsteht ein we-
chnisch nicht trennbares Gemisch von Isomeren. Weiter haben
DOLPH[4] beim Nitrieren von Benzaldehyd als auch MÜLLER[5]
eren von m-Chlorbenzaldehyd und m-Brombenzaldehyd eben-

243. 370. — [2] *B.* 29. 157. — [3] *Ann.* 296. 74. — [4] *B.* 13. 310.
-*P.* 33064.

falls stets ein Gemisch isomerer schwer zu trennender Nitroderivate
wodurch die Ausbeute an einem bestimmten Endprodukt stark herab
wird. ERDMANN[1] fand dann 1891, daſs Nitriersäure auf p-Chlorben
ausschlieſslich in der Weise einwirkt, daſs die Nitrogruppe in die M
eintritt, wodurch diese Verbindung leicht zugängig geworden ist. I
fahren ist folgendes:

1 kg p-Chlorbenzaldehyd



wird in 6 kg konzentrierter Schwefelsäure gelöst und werden allmäh
Kühlung 0,629 kg Salpetersäure von 78 % zugesetzt, so daſs die T
während des Einlaufens der Säure nicht über 25° steigt. Schli
wärmt man im Wasserbade auf 80—90° und erhält 1/4 Stunde
Temperatur. Die abgekühlte Mischung wird alsdann in 18 Liter
eingetragen und der krystallisierte p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd

CHO
NO_2
Cl

abfiltriert und getrocknet. Ausbeute 1,3 kg.

Daſs man Aldehyde auch mit Salpeter- und Schwefelsäure nitrie
werden wir in dem dieser Nitrierungsart gewidmeten Abschnitt find

Nitrieren nahestehender Derivate.

Unter dem Zwange der Verhältnisse hat man seit langem A
Form nahestehender Derivate nitriert. Bei Phenolen dagegen hat
in den wissenschaftlichen Laboratorien bisher fast stets mit direkte
rungen begnügt. Die Technik thut dieses jedoch auch bei ihnen hä
mehr, womit auch sie allerdings erst in neuerer Zeit ernstlich bego
Dabei liegt schon eine Beobachtung aus recht alter Zeit vor, di
Brauchbarkeit der Sulfosäuren von Phenolen für Nitrierungszwecke
die aber lange Zeit in ihrem Werte nicht erkannt worden ist.
DUCLOS giebt im Jahre 1859 schon an, daſs die Darstellung de
kresols am besten gelingt, wenn man Kresol zuerst in „Kresolschw
überführt, und deren Lösung dann mit verdünnter Salpetersäure ko

Nun lassen sich bei den Phenolen zwei Arten nahestehender
denken. Einmal wird der hernach leicht wieder abspaltbare Rest
Ring des Phenols gebracht, und das zweite Mal wird die Hydro
des Phenols mit einem Säurerest gekuppelt werden können. Erstere

[1] *D. R.-P.* 62180.

ung beim Nitrieren des Phenols z. B. in Form seiner Sulfo-

befindet sich ebenfalls noch ganz im Anfangsstadium. Sie
ger Ausdehnung fähig. Ausführlichere Studien über sie liegen
beim Alizarin, also einem Phenol der Anthracenreihe, vor.
e in zeitlicher Reihenfolge geben, wobei wir sehen werden,
zuerst auf Umwegen erzielte Resultat sich hernach auch
liefs. Es sei uns dieses wieder ein Beispiel, wie gründliches
ermöglicht, was weniger gründlichen Versuchen nicht gelang,
igen Umwegen führte.

n Phenol direkt, so erhält man, wie man auch verfahre,
r ein Gemisch, das aus ca. 50% Ortho- und 50% Para-
teht. Die Methode, statt des Ausgangsmaterials eine nahe-
ure zu nitrieren, die dann oft, da eine Stelle am Ringe be-
l somit der Nitrogruppe unzugänglich ist, ein von Isomeren
freies Nitroprodukt liefert, ist auf das Phenol 1887 zuerst
gelangt. Die nachträgliche Wiederabspaltung der Sulfogruppe
lfosäuren pflegt häufig in stark schwefelsaurer Lösung einfach
rhitzen dieser Lösungen zu erfolgen, so dafs die vorherige
Schwierigkeiten bei der Herstellung des eigentlich gewünschten
eitet. Die Kenntnis dieses wichtigen, von uns schon oft er-
ens von Sulfosäuren verdanken wir ARMSTRONG.[2]
ung von Orthonitrophenol führt man sonach zuerst das Phenol
EKULÉ[3] angegebenen Methode in Paraphenolsulfosäure über,
e in der Parastellung besetzte Verbindung mit Salpetersäure
er und Schwefelsäure.[4] Das auf diese Weise erhaltbare
Orthonitroparaphenolsulfosäure wird mit der berechneten
säure versetzt, und, während das Ölbad auf 150° erhitzt
Wasserdampf, der auf mehr als 150° überhitzt ist, durch-
dann das sich abspaltende Orthonitrophenol in die Vorlage

kwürdig ist, dafs, wenn man Phenol auf die zweite von uns
n ein nahestehendes Derivat verwandelt, man nur Paranitro-
ehe Seite 752).

wir nun das Verhalten des Alizarins und ihm nahestehender
ier hauptsächlich als acylierte Abkömmlinge organischer und
atur zur Anwendung gekommen sind.
ie Darstellung des α-Nitroalizarins

O OH
OH
O NO_2

0. — [2] *B.* 16. 2750 u. 19. 92. — [3] *B.* 2. 330 und *Ann.* 205. 64.
3515.

bereits im Jahre 1877 von PERKIN[1] beschrieben worden ist, und ... noch Arbeiten von SCHUNK und RÖMER[2] sowie BRASCH[3] vorliegen, ... doch die Darstellung dieses Körpers nur im kleinen möglich.

Das PERKINsche Verfahren, welches in der Nitrierung des Di... alizarins mit rauchender Salpetersäure bestand, war zur Gewinnung größer... unbrauchbar, da, wie BRASCH gezeigt hat, das Auftreten von Nebenpro... nur dann fortfällt, wenn man zum Nitrieren die damals nur schw... gängliche vollständig farblose Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 benutzt... entstandene acetylierte Nitroalizarin geht nämlich durch Einwirkung ... Salpetersäure in kürzester Frist unter gleichzeitiger Abspaltung der A... gruppen in Nitropurpurin (Trioxynitroanthrachinon) über. Ja letzteres ... den Hauptbestandteil des Nitrierungsproduktes, wenn nicht sehr vor... gearbeitet, oder wenn eine größsere Menge Substanz als 30—50 g ... wendet wird.

Alle diese Schwierigkeiten werden nun vollständig beseitigt, wenn ... statt der Salpetersäure Salpeterschwefelsäure, und statt des acetylierten ... zarins das mono- oder dibenzoylierte Alizarin[4] anwendet. Während ... das Diacetylalizarin von Salpeterschwefelsäure leicht verseift wird, und ... das γ-Nitroalizarin liefert, ist das Mono- und Dibenzoylalizarin in ein... misch aus Salpetersäure und Schwefelsäure glatt nitrierbar und liefert ... Abspaltung der Benzoylgruppen reines α-Nitroalizarin. Es ist nicht ... zur Nitrierung reines Mono- oder Dibenzoylalizarin zu verwenden, ... es genügt das rohe Gemisch beider, wie es z. B. durch einstündiges E... gleicher Gewichtsmengen Alizarin und Benzoylchlorid auf 180° erhalten ...

So verfährt man zur Darstellung des α-Nitroalizarins vorteilhaft fol... maſsen.

6 Teile gepulvertes Dibenzoylalizarin werden in ein gut mit Eis ... gekühltes Gemisch aus 11 Teilen Salpetersäure von 43° B. und 16 ... Schwefelsäure von 66° B. allmählich eingerührt, so daſs die Temperatur ... über +5° steigt. Das Alizarin zerflieſst zuerst zu einem Brei, ohne ... scheinbar vorher zu lösen, und verwandelt sich dann allmählich in ei... verteilte hellgelbe feste Masse. Das Reaktionsgemisch wird hierauf ... bis 25° gerührt und, sobald eine Probe in alkoholisch alkalischer ... das Alizarinspektrum nicht mehr zeigt, in Eiswasser gegossen. Da... geschiedene hellgelbe Nitrokörper wird abfiltriert und neutral gewaschen ... Isolierung der freien Nitroverbindung wird das Produkt in heiſser ... lauge gelöst, mit Säure gefällt, filtriert und durch Waschen mit heiſsem ... von der Benzoesäure befreit. Das so in fast theoretischer Ausbeute gew... α-Nitroalizarin ist direkt als Rohprodukt fast chemisch rein.

In gleicher Weise lassen sich die Benzoylverbindungen des Anthr... Flavopurpurins mit Salpeterschwefelsäure nitrieren, und liefern die ... überhaupt nicht dargestellten[5] α-Nitroverbindungen des Anthra- und ... purpurins.

Doch sei nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daſs es später[6] ge... ist, sowohl den groſsen Überschuſs an Salpetersäure, den vorstehende ... fahren erfordert, als auch die Benzoylierung zu umgehen, indem man A...

---

[1] *J. B.* 1877. 587. — [2] *B.* 12. 587. — [3] *B.* 24. 1611. — [4] *D. R.-P.* ...
[5] *D. R.-P.* 70515. — [6] *D. R.-P.* 74431.

ender Schwefelsäure löst, und es in dieser Lösung mit der genau en Menge Salpetersäure behandelt.
rend nämlich die Nitrierung von Alizarin in Schwefelsäure von Gew. neben β-Nitroalizarin nur Spuren von α-Nitroalizarin liefert, ch das in einer genügend anhydridhaltigen Schwefelsäure gelöste eim Nitrieren genau wie das benzoylierte Alizarin, da die Nitro- ch hier in die α-Stellung tritt. Man löst hierfür 240 Teile Alizarin eilen rauchender Schwefelsäure von 20 % Anhydridgehalt, und fügt bei —5° bis —10° eine Lösung von 96 Teilen Kalisalpeter in n Schwefelsäuremonohydrat hinzu. Nach 1½—2 Stunden ist die vollendet. Das gebildete α-Nitroalizarin wird durch Eingießen in nd Abfiltrieren isoliert.
o das α-Nitroalizarin ein leicht zugängliches Produkt geworden, so man auch bald zu einer bequemen Methode für die Herstellung von zarin, welche an Ausbeute das eben angegebene Darstellungsverfahren rbindung bei weitem übertrifft.
fand nämlich, daß, während also das Nitrieren von Estern des mit organischen Säuren, somit von Acetyl- und Benzoylalizarin die rbindung ergiebt, man vom Borsäureester[1] aus glatt und quantitativ troverbindung gelangt.
Alizarinester der Borsäure, somit einer anorganischen Säure, erhält allereinfachster Weise, indem man in eine Lösung von Alizarin in erter Schwefelsäure Borsäure einträgt. Die sofort erfolgende Bildung iureesters giebt sich daran zu erkennen, daß eine mit konzentrierter säure verdünnte Probe nicht die bräunlichrote Farbe der Alizarin- ondern eine violettrote Farbe zeigt. Eine in kaltes Wasser gegossene ebt bei sofortigem Übersättigen mit Ammoniak eine weinrote, miß- Lösung im Gegensatz zur schön violetten Lösung des Alizarins in Durch Erwärmen mit Wasser oder verdünnten Säuren wird der orsäureester mit größter Leichtigkeit wieder in seine Komponenten .
löste also z. B. 10 kg Alizarin in 200 kg Schwefelsäure von 66° B. t in diese Lösung 10 kg krystallisierte Borsäure ein. Man kühlt k ab und läßt nach und nach, indem man die Temperatur nicht über 0° steigen läßt, 3 Liter Salpetersäure von 42° B. einlaufen. hrstündigem Stehen gießt man sodann in kaltes Wasser, filtriert ab, Niederschlag in Natronlauge, und fällt kochend mit Salz- oder äure aus, wobei sich das β-Nitroalizarin in reinem Zustande aus- indem der Borsäureester durch die vorangegangenen Operationen spalten wird.
tzt man in diesem Verfahren das Alizarin durch analoge Oxyanthra- ivate, wie Flavopurpurin, Anthrapurpurin u. s. w., so erhält man in glatter Weise die β-Nitroverbindungen.
it mußte es doch nun scheinen, als ob die Frage der Darstellung nd β-Nitroalizarins endgültig gelöst wäre, und doch wurde gleich- h eine weitere Methode zur Darstellung der α-Verbindung bekannt, icht übergehen wollen, weil sich gerade an diesem Beispiel wieder

[1] *R.-P.* 74562.

einmal die Entwickelung von Arbeitsmethoden in zeitlicher Reihenfol
gut übersehen läfst, weshalb wir sie auch im Zusammenhange wied
statt sie unter die einzelnen Nitrierungsmethoden einzureihen. Dabei
Ergebnis dieser letzten Methode theoretisch sicher nicht voraussuseh
wesen und bietet auch darum grofses Interesse.

Geht man nämlich statt vom Borsäureester vom Arsensäureest
Alizarins aus, so kommt man in der schwefelsauren Lösung glatt zum
alizarin.

Zur Nitrierung solcher Ester wird man im allgemeinen so ve
dafs man ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure mit der notw
Menge Salpetersäure, Salpeterschwefelsäure, Salpeter oder eines
Nitrates versetzt und später den gebildeten Arsensäurenitroalizarinest
Erhitzen mit Wasser, Säuren oder Alkalien wieder verseift.

Dieses Verfahren gestaltet sich danach etwa so: 10 kg Alizarin w
200 kg Schwefelsäure von 66° B. gelöst und in diese Lösung 10 kg Ar
eingerührt. Man kühlt nun stark ab, und läfst auch hier, indem
Temperatur nicht wesentlich über 0° steigen läfst, 3 Liter Salpetersä
42° B. einlaufen. Man läfst hierauf noch einige Stunden stehen, g
kaltes Wasser, filtriert ab, löst den Niederschlag in Natronlauge, fällt
mit einem grofsen Überschufs von Schwefelsäure aus und kocht s
weiter, bis der Arsensäureester des α-Nitroalizarins vollständig zers
er ist nämlich bedeutend beständiger als der Borsäureester im entspre
Verfahren. Die vollständige Zersetzung erkennt man daran, dafs
Probe in Natronlauge mit der schön violetten Farbe des α-Nitroalizari
löst. Der so abgeschiedene Farbstoff wird abfiltriert und gewaschen.

Ersetzt man auch in diesem Verfahren das Alizarin durch analo
anthrachinonderivate, so erhält man ebenfalls in glatter Weise α-Nitro

Salpeter und Schwefelsäure.

Die dira necessitas hat dahin geführt, dafs alle Diazokörper jetz
Natriumnitrits und einer die salpetrige Säure aus ihm freimachende
hergestellt werden. (Als Ausnahmefall kommt nur die Herstellung
Diazokörper in Betracht, siehe Seite 520). Eine Übertragung des Ve
auf das Nitrieren, also die Verwendung von Natriumnitrat, Kaliumnit
Ammoniumnitrat[2] und Zugabe von Schwefelsäure zum Freimachen
petersäure aus ihnen hat bis heute nur im geringen Mafse stattg
obgleich sie in den Fällen, wo die Körper den Schwefelsäurezusatz v
bezw. ohne Zersetzung in Schwefelsäure löslich sind, oder mit einem
von Schwefelsäure und Kieselgur (siehe beim „Sulfieren“) sehr glei
gemischt werden können, vielleicht häufig sehr angebracht wäre. Einen
gewährt das Verfahren stets, nämlich den, dafs Salpetersäure allein, u
Salpetersäure mit salpetriger und sonstigen Zerfallsprodukten gemischt
bei der flüssigen Säure doch fast immer der Fall ist, zur An
kommt.

Sind Körper sehr schwer nitrierbar, so kann man auch so w

[1] *D. R.-P.* 74598. — [2] *D. R.-P.* 81711.

sie mit der Schwefelsäure etwa auf 100° erwärmt und alsdann die Menge Salpeter zugiebt.

ist vielleicht öfters bei diesem Verfahren der Ersatz des Salpeters ylnitrat in Betracht zu ziehen, wie ihn z. B. THIELE und LOCH- n Nitrieren aliphatischer Amine warm empfohlen haben. Während h nur schwer und unvollständig mit Schwefelsäure umsetzt, wenn ehr gutes Rührwerk angewendet wird, löst sich Äthylnitrat ganz in ihr auf, so daſs schon allein hierdurch die Nitrierung eine sehr ge wird.

st die Methode der Salpeterverwendung durchaus nicht; so nitrierte LAND[2] Benzoesäure, indem er sie mit dem doppelten Gewicht Sal- iner Reibschale mengte und ein diesem gleiches Gewicht englischer ure zusetzte. Die Ausbeute soll eine gute sein, was der Benutzung de von immer her hätte zum Vorteil gereichen sollen.

Verwendung von Salpeter und Schwefelsäure erhält man oft Isomere Körpern, die bei Anwendung von rauchender Salpetersäure allein

ekam HÜBNER[3] beim Eintragen von o-Chlorbenzoesäure in rauchende ure neben der Mononitrochlorbenzoesäure ($Cl:NO_2:COOH$, 1, 4, 6) itrochlorbenzoesäure. Nitriert man in schwefelsaurer Lösung,[4] so an ebenfalls zu einer Dinitrosäure, die aber mit ersterer isomer ist. beitet man vorteilhaft so, daſs man zu der Lösung der o-Chlorbenzoe- Schwefelsäure vorerst bei gewöhnlicher Temperatur die für die Bildung nitroverbindung notwendige Menge Kalisalpeter zufügt, alsdann bei Temperatur das zur Bildung der Dinitroverbindung notwendige gsmittel einträgt und durch Erwärmen die Reaktion beendigt. Man z. B. 62,6 kg o-Chlorbenzoesäure in 400 kg Schwefelsäuremonohydrat t dazu unter Rühren bei 15—20° 44,4 kg Kalisalpeter ein. Die ird zum Schluſs dick, indem sich die entstandene Monochlornitro- re (1, 4, 6) zum Teil abscheidet. Man erwärmt nun auf 70—75°, das Nitroprodukt in Lösung geht, und giebt wiederum 44,4 kg zur Bildung der Dinitrosäure zu. Zur Beendigung der Reaktion h einige Zeit auf 90—100° erwärmt, und alsdann die wieder dick e Masse in 800 kg Eiswasser eingetragen, worauf sich die Dinitro- lvrig abscheidet.

n direkten Nitrieren des Phenols hörten wir schon Seite 747, und daſs das Nitrieren von Phenolsulfosäure glatt zu o-Nitrophenol führt. kommen wir zur Gewinnung von p-Nitrophenol, für welchen Zweck ol in Form eines Säureesters in folgender merkwürdigen Art Ver- findet.

IAPARELLI[5] hat bereits gefunden, daſs man ausschlieſslich Paranitro- hält, wenn man Phenol mit Benzolsulfochlorid vereinigt, und dann olsulfosäurephenylester nitriert. Verseifen mit kaustischem Alkali nach das p-Nitrophenol rein und auſserdem Benzolsulfosäure. Das

---

s. 288. 287. — [2] *Ann.* 91. 187. — [3] *Ann.* 201. 195.
R.-P. 106510. — [5] *Gazetta chimica* 11. 76.

Verfahren blieb technisch unverwertbar, weil die Verseifung d
kaustische Alkali erst bei so hoher Temperatur erfolgt, dafs
setzungen eintreten, und auch das Benzolsulfochlorid einen zu gr
im Verhältnis zur wiedergewonnenen Benzolsulfosäure hat.

Doch kommt man auf Grundlage der SCHIAPARELLIschen Beobach
Ziele, wenn man statt des Mononitroderivats ein Dinitroderivat[1] d
erzeugt. Bei der Nitrierung entsteht dann der Nitrobenzolsulfos
phenylester, ein Körper von der Formel

$$C_6H_4(NO_2)-SO_3-C_6H_4NO_2,$$

der sich so leicht verseifen läfst, dafs er schon bei Wasserbadtemp
kaustischem Alkali in sehr verdünnnter Lösung in seine Komponent
Die Ausbeute an p-Nitrophenol und Nitrobenzolsulfosäure ist
theoretische.

Daraufhin gestaltet sich das Verfahren im grofsen etwa folge
In einem gufseisernen Dampfkocher löst man 100 kg Phenol in ein
von 42 kg Ätznatron in 1000 Liter Wasser. Man leitet Dampf
fügt allmählich 210 kg p-Toluolsulfochlorid zu. Man ist also nic
an Benzolsulfochlorid gebunden, sondern kann auch Homologe ver
wenden. Dann setzt man das Erwärmen fort, bis die Zersetzung d
schüssigen Sulfochlorids beendet ist. Nach dem Abkühlen trennt
gebildeten Ester[2] von der Mutterlauge, wäscht ihn mit viel Wa
trocknet.

100 kg des feingepulverten Paratoluolsulfosäurephenylesters un
Kaliumnitrat werden nun mit einander gemischt, und dazu 1000 kg
säure von 66° B. gegeben. Unter beständigem Rühren wird die T
auf 10—25° gehalten. Nach beendigter Reaktion trennt man d
vom Flüssigen, wäscht mit Wasser und trocknet. Man erhält so
schliefslich das Dinitroderivat

$$CH_3C_6H_3(NO_2)-SO_3-C_6H_4NO_2.$$

100 kg dieses Dinitrotoluolsulfosäurephenylesters werden in einer
Lösung von 30 kg Ätznatron suspendiert, und auf etwa 100° bis zu
Auflösung erhitzt. Die Spaltung erfolgt nach der Gleichung

$$CH_3C_6H_3(NO_2)-SO_3-C_6H_4NO_2 + 2NaOH$$
$$= CH_3C_6H_3(NO_2)SO_3Na + NaOC_6H_4NO_2 + \ldots$$

man erhält somit nitrotoluolsulfosaures Natrium und p-Nitrophen

[1] *D. R.-P.* 91314. — [2] *B.* 19. 1833.

ist die Darstellung des Trinitrophenols, also der Pikrinsäure, eine
igere geworden, seitdem man auch hier, wie schon öfters erwähnt
vom Phenol von seinen Sulfosäuren ausgegangen ist.
: und EISERMANN[1] hatten schon die Darstellung auf diesem Wege
Vor ihren Versuchen war sie durch Einwirkung von hochkonzen-
petersäure auf Phenol bei lange andauernder Temperaturerhöhung
worden. Dieses Verfahren mufste daher an mannigfachen Übel-
len. Die starke Salpetersäure wirkte bei der hohen Temperatur,
t selbstverständlich ist, nicht nur nitrierend, sondern auch oxy-
f das Phenol, so dafs die Ausbeute an Pikrinsäure nie mehr als
'/₀ betrug. Aufserdem wirkten die auftretenden nitrosen Dämpfe
tigend auf die Umgebung.
bhilfe dieser Übelstände erhitzen sie nun zuerst Phenol mit einer
sche Menge übersteigenden Menge Pyroschwefelsäure in geschlossenen
der verbleiten Gefäfsen auf etwa 100—110°. Die auf diesem
t erhaltene Phenoltrisulfosäure wird alsdann mit der entsprechenden
chfolgenden Reaktionsgleichungen zu berechnenden Menge Natron-
Gegenwart des Überschusses an Schwefelsäure versetzt, wonach bei
.00° die Umsetzung der Sulfosäure in Pikrinsäure unter Natrium-
ung glatt von statten geht.

$$C_6H_5.OH + 3H_2SO_4 = C_6H_2.(SO_3H)_3.OH + 3H_2O$$

$$_6H_2.(SO_3H)_3.OH + 3NaNO_3 = C_6H_2.(NO_2)_3.OH + 3NaHSO_4.$$

Jmwandlung der Phenoltrisulfosäure bedarf es also nach ARCHE
MANN lediglich des Zusatzes von Salpeter ohne Anwendung von
ire. Auf diese Weise wird nach ihnen die Bildung und das Vor-
freier Salpetersäure ausgeschlossen, und somit deren oxydierende
vermieden. Ob diese theoretische Deutung zutreffend ist, wollen
estellt sein lassen, da nicht recht einzusehen ist, weshalb ihr zu-
n gar kein Überschufs an Mineralsäure vorhanden ist, überhaupt
ılfogruppen wieder abgespalten werden. Man erzielt nach diesem
eine bedeutend höhere Ausbeute an Pikrinsäure, man gewinnt
ngefähr 180°/₀ rohe Pikrinsäure, welche bei richtig geleiteter
eine etwa 150—155°/₀ betragende Menge reiner Pikrinsäure ergiebt.
ndelt sich hier also um eine Art von gemeinsamem Sulfieren und
Weit genauer hat dann nicht viel später KÖHLER[2] dieses unter-
folgendes gefunden, was sich seinerseits vielleicht wieder beim
auf Oxysäuren, wie Salicylsäure u. s. w., und andere Phenol-
ge übertragen läfst, wenn auch bei den alsdann zu erwartenden
die Isomerieverhältnisse andere sein müssen, da hier im Aus-
ial bereits zwei Stellen am Ringe besetzt sind.
henol lassen sich bei Gegenwart von überschüssiger konzentrierter
ıre (oder anderen Kondensationsmitteln) drei Wasserstoffatome nach
urch Sulfo- und Nitrogruppen ersetzen. Man erhält auf diese
ntitativ o-Nitrophenol-p-sulfosäure sowie p-Nitrophenol-o-sulfosäure,

.-*P.* 51321. — [2] *D. R.-P.* 67074.

OH, NO_2, SO_3H und OH, SO_3H, NO_2 ,

Dinitrophenol-o- und p-sulfosäure,

OH, NO_2, SO_3H, NO_2 und OH, NO_2, NO_2, SO_3H

und Nitrophenoldisulfosäure. Geht man von der o-Phenolsulfosäure bekommt man infolge teilweiser Umlagerung der Sulfogruppe Gemi Nitroverbindungen der o- und p-Phenolsulfosäure.

Die Darstellung dieser Körper erläutert er durch Vorschriften der Art:

100 Teile Phenol werden durch Erwärmen in 100 Teilen kon Schwefelsäure auf 80° in Phenolsulfosäure übergeführt. Hierauf wi nacheinander in Nitro- und Dinitrophenolsulfosäure umgewandelt, ind zur Darstellung der letzteren in die anfangs gekühlte Lösung 1 2 Mol.) trockenen gepulverten Chilisalpeter in kleinen Portionen Hierbei läfst man die Temperatur allmählich bis 100° steigen. We gelöst ist, wird langsam auf 140° erhitzt. Jetzt verdünnt man mit und giebt zu der heifsen Lösung Kalkmilch bis zur alkalischen Durch Filtrieren wird die Lösung des Calciumsalzes der Sulfosäure getrennt, eingedampft und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die phenolsulfosäure ausscheidet.

Zur Darstellung von Pikrinsäure

OH, NO_2, NO_2, NO_2

werden 100 Teile Phenol, welche auf die angegebene Art in Dinitr sulfosäure übergeführt sind, mit 320 Teilen Wasser verdünnt, und in 80—90° heifse Lösung werden 148 Teile Chilisalpeter eingetragen. wird ca. 2 Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten trennt Schwefelsäure von der Pikrinsäure und dem ausgeschiedenen Natrium und entfernt letzteres durch Auslaugen mit Wasser. Auch hier w durch das nachträgliche Erwärmen die Sulfogruppe gleich wieder abg Hier gelangt somit Salpetersäure in statu nascendi in Gegenwart von sozusagen verdünnte Salpetersäure in statu nascendi, zur Anwendung

Derartiges gleichzeitiges Sulfieren und Nitrieren ist nun durch

s Phenol beschränkt, sondern SCHRAUBE und ROMIG[1] kamen zur
›luolsulfosäure

$$\text{Benzolring mit } CH_3 \text{ (1)}, SO_3H \text{ (2)}, Cl \text{ (6)}, NO_2 \text{ (4)}$$,

100 Gewichtsteile m-Chlortoluol unter Kühlung durch Eiswasser in
Schwefelsäure von 23 % Anhydridgehalt eintrugen, wobei die Tem-
r entstandenen Lösung nicht über 10° stieg. Sobald das Chlor-
elaufen war, wurde auf 50° erwärmt, bis eine Probe der Lösung sich
asser löste. Nachdem nun wieder abgekühlt war, liefen 75,4 Teile
ıre (spez. Gew. 1,442), gemischt mit dem gleichen Gewicht kon-
Schwefelsäure, bei 20—25° zu. Nach weiterem 24stündigen Rühren
gelb gefärbte, durch teilweise Krystallisation der gebildeten Nitro-
sulfosäure dick gewordene Lösung in Eiswasser eingetragen, die
Lösung mit Bariumkarbonat neutralisiert und das Filtrat zur
tion eingedampft. Das Bariumsalz der m-Chlor-p-nitrotoluolsulfo-
tallisiert je nach Konzentration der Lösung in schwach gelbbraun
Blättchen oder Nadeln. Zur Reinigung wurde es mehrfach aus
asser, in welchem es in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisiert.

o-Nitro-m-chlorbenzaldehyd — die Darstellung der Paraverbindung
MANN haben wir bereits kennen gelernt — kommt man nach
ON und EINHORN[2] so, daſs man in eine gut gekühlte Lösung von
ter in 200 g Schwefelsäure mittels eines kapillaren Hebers tropfen-
; m-Chlorbenzaldehyd unter fortwährendem Rühren einflieſsen läſst.
ı hält man die Temperatur des Nitriergemisches unter 0°. Einige
ach beendeter Reaktion gieſst man auf Eis, wodurch der gebildete
:hlorbenzaldehyd krystallinisch ausgeschieden wird.

man Oxazobenzolsulfosäure[3] in Schwefelsäure von 66° B., trägt
ıung unter gutem Rühren bei 10—20° Kalisalpeter ein, setzt das
›ch zwei Stunden fort und gieſst alsdann in Wasser, so scheidet
antitativer Ausbeute die Nitrooxazobenzolsulfosäure aus.

BAEYER[4] löst man 1 Teil Oxindol in nicht zu groſsen Mengen
en konzentrierter Schwefelsäure und fügt die berechnete Menge
benen Salpeters in kleinen Portionen der im Kältegemisch ab-
Flüssigkeit hinzu, gieſst die Flüssigkeit auf Eis, worauf sich Nitro-
ystallinisch ausscheidet.

nwendung von Bariumnitrat statt Kaliumnitrat finden wir in folgen-
te[5] beschrieben, welches zur Nitrierung von Sulfosalicylsäure vor-
8 Teile dieser Säure in 90—100 Teilen Wasser zu lösen, und hierzu
konzentrierte Schwefelsäure zu geben. Zu dieser Flüssigkeit läſst
allmählich unter Umrühren eine auf 40—50° erwärmte Lösung
eilen Bariumnitrat in 450 Teile Wasser zuflieſsen. Nach 30stün-

—

B. 579. — [2] *Ann.* 262. 136. — [3] *D. R.-P.* 61571 und *B.* 26. 1875.
2. 1313. — [5] *D. R.-P.* 15117.

digem Stehen der Mischung an einem warmen Ort wird vom Bari[illegible]
abfiltriert. Durch Zugabe von Chlorbariumlösung zum Filtrat scheid[illegible]
sodann die Nitrosulfosalicylsäure in Form ihres sehr schwer löslichen [illegible]
salzes ab. Die freie Säure ist im Wasser so leicht löslich, daß [illegible]
schwer krystallisiert. Hier gelangt also ebenfalls verdünnte Salpet[illegible]
sozusagen in statu nascendi zur Anwendung.

SEITZ[1] kam zu einer Dinitroverbindung des β-Naphtochinaldins, [illegible]
das trockene salpetersaure Salz der Base in konzentrierte Schwefelsäure [illegible]
Sie war von denjenigen verschieden, welche er durch Einwirkung von Sa[illegible]
schwefelsäure auf die freie Base erhielt. Ausführliches über das Ni[illegible]
von Amidobasen in Form ihrer salpetersauren Salze hören wir auf Seite [illegible]

Salpetrige Säure.

Die nitrierende Wirkung der salpetrigen Säure kann nur darauf be[illegible]
daſs ein Teil der salpetrigen Säure auf einen anderen Teil oxydieren[illegible]
wirkt und ihn in Salpetersäure überführt, etwa der Gleichung entsprec[illegible]

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O.$$

Mit ihrer Hilfe hat man auch in Äther gelöste Körper in Schüttelappa[illegible]
zu nitrieren versucht, wie wir weiterhin finden.

Vielleicht werden die Resultate weit besser, und wird die Method[illegible]
durch weit allgemeinerer Anwendung fähig, wenn man dem einen Tei[illegible]
salpetrigen Säure die Mühe abnimmt, den anderen zu oxydieren, indem
z. B. in Gegenwart von Arsensäure (siehe Seite 692) arbeitet. Die Me[illegible]
an sich bietet ja das besondere, daſs man mit ihrer Hilfe Salpetersäu[illegible]
statu nascendi — in anderem Sinne, als wenn man sie aus ihren Salzen
Schwefelsäure freimacht — zur Einwirkung gelangen lassen kann.

Wenn die Darstellung der Mononitroalizarin-α- und β-monosulfo[illegible]
z. B. dadurch gelingt, daſs man die zugehörigen Sulfosäuren in Schwefel[illegible]
löst, und Nitriersäure zuflieſsen läſst, so verläuft die Nitrierung beider Sä[illegible]
doch bedeutend glatter, wenn man salpetrige Säure, sei es als freie S[illegible]
sei es in Form ihrer Salze, im letzteren Falle bei Gegenwart einer [illegible]
Säure, an Stelle der Salpetersäure zur Anwendung bringt.

Man löst z. B. 50 Teile des sauren Natriumsalzes der Alizarin-β-m[illegible]
sulfosäure unter gelindem Erwärmen in 100 Teilen Wasser, giebt zu
Lösung 200 Teile Eisessig und in die auf 40° abgekühlte Mischung [illegible]
fortwährendem Umrühren 25 Teile Natriumnitrit.

Die Nitrierung geht sofort vor sich und die Masse wird mit dem [illegible]
schreiten derselben immer dicker, die Farbe immer dunkler. Sie ist be[illegible]
wenn eine herausgenommene Probe in Wasser auf Zusatz von Natronl[illegible]
keine klare Lösung mehr giebt, sondern einen tiefbraunroten Nieders[illegible]
welcher das neutrale Natriumsalz der Mononitroalizarin-β-monosulfo[illegible]
ist, liefert. Das Nitriergemisch wird zur Isolierung der Nitroverbindung [illegible]
Wasser gegossen und ausgesalzen.

---

[1] *B.* 22. 257. — [2] *D. R.-P.* 50708.

usführlich sind wir durch DENINGER[1] über die besondere Brauch-
salpetrigen Säure zum Nitrieren der Salicylsäure unterrichtet.
lt in der Beziehung mit, dafs durch Nitrieren von Salicylsäure mit
e vorwiegend die asymmetrische Nitrosalicylsäure vom Schmelz-
⁰ neben geringen Mengen der isomeren Säure vom Schmelz-
' erhalten werden. Sein Verfahren, welches in der Verwendung
gen Säure besteht, liefert aber je nach den Bedingungen die eine
e Säure ohne nennenswerte Beimengung von Isomeren und mit
besseren Ausbeuten. Auch für Paraoxybenzoesäure ist es nach
ehen, da die betreffende Nitrosäure $C_6H_3\begin{cases}COOH (1)\\ NO_2 \quad (3)\\ OH \quad (4)\end{cases}$ in fast quanti-
beute erhalten wird, während beim Nitrieren mit Salpetersäure bei
Ausbeute auch leicht Dinitrosäure entsteht.

arstellung der α m-Nitrosalicylsäure $C_6H_3\begin{cases}COOH (1)\\ OH \quad (2)\\ NO_2 \quad (5)\end{cases}$ werden 100 g
mit 130 g Natriumnitrit und 150 g Wasser verrührt, und hierzu
! Liter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,52, welche nicht über 15⁰
darf, gegeben. Während des Eintragens rührt man tüchtig. Nach
len wird auf 50⁰ erwärmt, dann noch einige Stunden stehen ge-
keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, worauf man auf dem
erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man die Krystalle ab. Nach
ı Umkrystallisieren aus Wasser hat man 85 g Nitrosäure.

'arstellung von v m-Salicylsäure $C_6H_3\begin{cases}COOH (1)\\ OH \quad (2)\\ NO_2 \quad (3)\end{cases}$ werden 100 g
mit 170 g Natriumnitrit und 150 g Wasser gemischt. Hierzu
rasch 1 Teil Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,52 von 60⁰. Wegen
s heftigen Reaktion mufs man ein entsprechend grofses Gefäfs
t die Masse hierauf noch nicht rot geworden, so setzt man sofort
0 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 zu. Die Reaktion mufs
und unter einem guten Zug ausgeführt werden. Steigt die Tem-
ıt sehr rasch, so erhält man gröfsere Mengen der α-Nitrosäure.
alb gut, das Gefäfs auf ein kochendes Wasserbad zu setzen, ehe
ıwefelsäure zufügt. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, im Wasser
mit Tierkohle längere Zeit gekocht, um das entstandene o-Nitro-
rerjagen. Ausbeute 70—80 g an Nitrosäure.

arstellung der m-Nitro-p-oxybenzoesäure $C_6H_3\begin{cases}COOH (1)\\ NO_2 \quad (3)\\ OH \quad (4)\end{cases}$ werden
xybenzoesäure mit 200 g Nitrit und 200 g Wasser gemischt.
t man einen Liter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,52) von ca. 40⁰
langsam auf dem Wasserbade. Da die Parastelle schon besetzt
Entstehung einer isomeren Säure nicht zu fürchten. Man kann
n Freimachen der salpetrigen Säure auch kalte Schwefelsäure
. einen Tag stehen lassen ohne zu erwärmen. Die Ausbeute be-
zweimaligem Umkrystallisieren des Abgeschiedenen aus Wasser 120
ɔglichen 132 % der angewandten Oxybenzoesäure.

[1] Ch. 2. 42. 550.

GOLDSCHMIDT[1] nitrierte Pyren in der Hoffnung, Isomere der
Nitroprodukte zu erhalten, so, daſs er den in Äther gelösten reinen
wasserstoff über eine mäſsig konzentrierte Lösung von Kaliumnitrit
und aus einem Tropftrichter langsam sehr verdünnte Schwefelsäure
lieſs. Er erhielt aber nur bereits bekanntes Dinitropyren neben
verbindung.

FITTICA[2] nitrierte, um zur vierten (!) Nitrobenzoesäure zu kommen,
Benzoesäure so, daſs er 1 Mol. derselben in wasser- und alkoholfreiem
löste und die mit 1 Mol. Äthylnitrat vermischte Lösung in konz.
nicht rauchende Schwefelsäure einträufeln lieſs. Hinsichtlich seiner
Nitrobenzoesäure zeigte sich dann bekanntlich, daſs er irgend ein
Gemisch von Nitrobenzoesäuren für rein und No. 4 erklärt hatte. Es
sich auch viel Nitrobenzoesäureester u. s. w. Auf dieselbe Art
Benzaldehyd.

Auf das Äthylnitrat als Nitrierungsmittel kommen wir noch
Amiden zurück.

Nitrieren mit Dämpfen von Salpetersäuranhydrid. (?)

Schlieſslich ist noch als ein Nitrierverfahren von ziemlich all
Brauchbarkeit die Methode anzuführen, den zu nitrierenden Körper
essig zu lösen und in die Lösung die beim Erhitzen von Bleinitrat
stehenden Dämpfe einzuleiten.

So erhielt HÜBNER[3] die 5-Nitrosalicylsäure

$$C_6H_3(COOH)(OH)(NO_2)$$

fast ausschlieſslich, als er in eine kalt gesättigte Lösung von Salicylsäure
Eisessig die Dämpfe, welche getrocknetes Bleinitrat beim Erhitzen

$$Pb{<}^{O.NO_2}_{O.NO_2} = PbO + O{<}^{NO_2}_{NO_2},$$

(die nach ihm hauptsächlich Salpetersäureanhydrid sein sollen),
lange sie noch absorbiert wurden. Die Umsetzung soll dabei folgend
verlaufen:

$$O{<}^{NO_2}_{NO_2} + C_6H_4{<}^{OH}_{COOH} = NO_2.OH + C_6H_3{\lessgtr}^{NO_2\ (5)}_{COOH\ (1)}{}_{OH\ (2)}.$$

Nitrieren durch Oxydation von Nitrosokörpern.

Ein weiteres Allgemeinverfahren zur Gewinnung von Nitrokörpern
die Oxydation von Nitrosokörpern, weil sie ebenfalls Nitrokörper liefern

---

[1] *M. Ch.* 2. 580. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 17. 189. — [3] *Ann.* 195. 7.

SCHRAUBE[1] Nitrosodimethylanilin mit einer alkalischen Lösung
kalium und mit einer solchen von Kaliumpermanganat

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NO}{N(CH_3)_2} + O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{N(CH_3)_2}.$$

en kam er zum Nitrodimethylanilin, welches er aus den Lösungen
ctrahierte. Da das Nitrodimethylanilin sich nur schwer mit
itteln läfst, empfiehlt WURSTER,[2] der die Methode mit Kalium-
wiederholte, die Masse auf dem Wasserbade zur Trockne zu
iernach mit Benzol auszuziehen.

Nitrieren von Aminbasen.

ieren von Aminbasen ist, wie im vorangehenden häufig erwähnt
e, direkt nicht möglich, weil die Salpetersäure neben einer
renden Wirkung zugleich die Amidogruppen oxydiert, man also
e gar nicht ohne weiteres zu Nitroamiden kommen kann.
ich denn für die Nitrierung der Amide zuerst das jetzt bereits
iller Art übertragene Verfahren ausgebildet, statt von ihnen
ien nahestehenden Derivaten auszugehen, in denen das eine oder
'asserstoffatome der Amidogruppe durch geeignete Reste irgend
'ertreten sind. Dieses ermöglicht alsdann die Nitrierung, indem
lerten Amidogruppen nunmehr der Oxydationswirkung der Sal-
lerstehen.

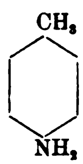
egenwart eines Überschusses von Schwefelsäure.

iemsten, aber hinsichtlich des Erfolges durchaus nicht am be-
gestaltet sich das Nitrieren jener Amide, bei denen schon die
ines sehr grofsen Überschusses von Schwefelsäure die Amid-
ler Oxydation genügend schützt. Die Amide kommen hier also
hr stark schwefelsaure Salze zur Verwendung. Bisher scheint
iht zu sein, ob der Schutz in manchen dieser Fälle ausreicht,
iid nur in Gegenwart von so viel Schwefelsäure nitriert wird,
aures schwefelsaures Salz in der Lösung vorhanden ist. An-
lriger Temperatur mufs natürlich mithelfen, die Oxydations-
Salpetersäure hintanzuhalten.
ss, wie NÖLTING und STOECKLIN[3] angegeben haben, der Lösung
Schwefelsäure etwas Harnstoff zur Zerstörung von etwa wäh-
ction sich bildender salpetriger Säure zuzusetzen. Er verbessert
, und die Produkte sind reiner, denn jede Spur salpetrige Säure
er Veranlassung zur Entstehung von Diazokörpern geben. In
mag es gut sein, zur stark schwefelsauren Lösung als Nitrierungs-
alpetersäure oder salpetersaures Kalium, sondern **salpetersaures**
iitrat) zu setzen. Ein Beispiel für dessen Verwendung finden
und 769.

:0. — [2] *B.* 12. 529. — [3] *B.* 24. 566.

Die Nitrierung in schwefelsaurer Lösung pflegt hauptsächli verbindungen zu liefern, während aus acetylierten oder benzoylierten Pi eher Ortho- und Paraverbindungen erhältlich sind. Nach Nölti Collin[1] sollte man beim Nitrieren von Aminen in Gegenwart v Schwefelsäure sogar ausschließlich Metaderivate erhalten. Spätere Erf lehrten jedoch, daß sich bei diesem Verfahren wohl stets viel von d verbindung, aber nicht immer diese ausschließlich bildet.

Wird Paratoluidin



in 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure nitriert, so erhält man zwe toluidine, eines vom Schmelzpunkt 114°, das andere vom Schmelzpu erhöht man aber die Menge der Schwefelsäure auf das 15—20fa mehr, so entsteht nur das letztere vom Schmelzpunkt 78°

CH_3 / NO_2 / NH_2 ,

in welchem die Nitro- zur Amidogruppe in der Metastellung steht.

Man löst dazu 100 g Paratoluidin[2] in 2000 g Schwefelsäure von kühlt diese Lösung, welche sich in einem dickwandigen Filtrierstut findet, in einer Mischung von Eis und Kochsalz bis unter 0° ab, u nun langsam aus dem Scheidetrichter unter stetigem Umrühren eine von 75 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,48) in 300 g Schwefelsäure (spe 1,84) einfließen. Die Temperatur darf dabei höchstens einige Gra 0° steigen, und je niedriger sie gehalten wird, um so reiner fällt das l aus. Nach dem Einfließen aller Säure läßt man einige Zeit steh gießt dann langsam in 5—6 Liter mit Eis gekühltes Wasser, wo Gemisch sich nicht über 25° erwärmen soll. Nach der Filtration von Verunreinigungen verdünnt man auf 15—20 Liter und sättigt a Flüssigkeit mit trockener Soda, indem man Sorge trägt, die Tem wiederum so niedrig wie möglich zu halten. Natronlauge statt So anlaßt eine zu bedeutende Wärmeentwickelung. Den entstandenen schlag bringt man auf ein Tuchfilter und preßt ihn ab. Aus 100 g P werden so wenigstens 100 g einmal aus Alkohol umkrystallisierten toluidin vom Schmelzpunkt 78° erhalten.

Nach Täuber[3] trägt man 28,2 g ($^1/_{10}$ Mol.) reines Benzidinsulfa

NH_2—C_6H_4—C_6H_4—NH_2

[1] *B.* 17. 561. — [2] *B.* 17. 263. — [3] *B.* 23. 795.

in 300 g destillierte Schwefelsäure ein. Tritt keine voll-
ein, so führt man dieselbe durch Erwärmen auf 50—60°
lt dann die klare Lösung wieder auf 10—20° ab. Weiter
ung nicht getrieben werden, da dann wieder Benzidinsulfat
rd, das sich der Reaktion entziehen würde. Nun trägt man
ger Temperatur 20,2 g ($^2/_{10}$ Mol.) Kalisalpeter ein und rührt
Eintragen noch einige Stunden um. Man giefst dann die
in die dreifache Menge Wasser, filtriert von dem ausgeschie-
en Niederschlage, welcher bei gut geleiteter Reaktion nur
, ab und übersättigt das Filtrat mit Soda oder Ammoniak.
bräunlichgelben Niederschlag löst man in heifser verdünnter
die Lösung mit Tierkohle und fällt dann wieder die Nitro-
iiak. Die so gewonnene Base, das m-Dinitrobenzidin

$NH_2\langle\quad\rangle - \langle\quad\rangle NH_2$, (beide Ringe mit NO_2, NO_2)

und wiederholt aus Alkohol krystallisiert. Erst erhält man
:rystallinische Ausscheidungen, später erscheinen gelbe Blätter,
akt bei 214° liegt und durch weiteres Umkrystallisieren nicht
wird.

ın bei der Nitrierung des Benzidins in der beschriebenen
Iälfte Kalisalpeter an, so scheidet sich aus dem verdünnten
t beim Erkalten ein krystallisiertes Salz aus. Dieses in sehr
entstehende Salz ist das schwefelsaure Mononitrobenzidin

$NH_2\langle\quad\rangle - \langle\quad\rangle NH_2$, ($NO_2$)

ı durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser unter An-
erkohle rein erhalten wird.

Schutze der Schwefelsäure kann man selbst Leukobasen, die
ı sehr reich sind, nitrieren. Löst man nämlich 10 kg Sulfat
olylphenylmethans[1]

$$\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} C_6H_2 \begin{cases} CH_3 \\ NH_2 \\ NH_2 \end{cases} \\ C_6H_2 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \\ CH_3 \end{cases} \end{matrix}$$

n Menge Schwefelsäure von 66° B. auf, und versetzt bei
kg Nitriersäure, bestehend aus einer Mischung von 2 Teilen
n 66° B. und 1 Teil Salpetersäure von 44° B., so wird die
n Mononitroprodukt übergeführt. Aus der mit Wasser ver-
nsmasse fällt man die Nitroleukobase, das Nitrotetramido-

ı298.

ditolylmethan, durch Sodalösung und reinigt sie durch Auflösen in ... Säuren, Filtrieren und erneutes Ausfällen der Lösungen mit Alkali...

Auch manche Sulfosäuren des β-Naphtylamins können in G... konzentrierter Schwefelsäure nitriert werden. So trägt IMMERHEISER[1] ... Naphtylaminsulfosäure in 220 kg konzentrierte Schwefelsäure ein ... unter Kühlung eine Mischung von 11,2 kg Salpetersäure (spez. G... bis 1,51) und 45 kg konzentrierte Schwefelsäure zu. Nach 12 Stund... in Wasser gegossen, wodurch die Nitro-β-naphtylamin-α-sulfosäure aus... man am besten in Form ihres gut krystallisierenden Ammoniumsalzes...

Wir begegnen der Nitrierung von Amidoderivaten in Gegenwart ... grofsen Überschusses von Schwefelsäure noch weiterhin beim Guanidin..., Amidobenzylidenanilin und beim Dimethylamidobenzaldehyd.

Der grofse Einflufs von Nachbargruppen zeigt sich auch auf dies... biete. So kommen wir jetzt zu einem Fall, bei dem die Amidogruppe ... einer Hydroxylgruppe völlig durch Salpetersäure zerstört wird, ihr ab... dieser Art des Nitrierens widersteht, wenn neben ihr aufser dem Hyd... noch eine Karboxylgruppe sich am Ring befindet.

p-Amidophenol wird nämlich durch wässerige Salpetersäure mit g... Leichtigkeit zu Chinon oxydiert, ohne dafs Nitrierung stattfindet, und ... änderung der Bedingungen führt nicht zum Ziele. Dagegen wird die C... karbonsäure des Amidophenols, das ist die Paraamidosalicylsäure, ... Salpeterschwefelsäure quantitativ in ein Nitroderivat übergeführt. Die ... stitution dieser Säure ist:

NH_2

HOOC — — NO_2

OH

Dazu verfährt man folgender Art.[2] Man löst 77 kg freie Amid... benzoesäure in 350 kg 66 grädiger Schwefelsäure, kühlt die Mischung ... 0—5°, und trägt langsam und unter guter Kühlung 110 kg einer ... HNO_3 enthaltenden Salpeterschwefelsäure ein. Nachdem alle Salpeter... eingelaufen ist, läfst man die Temperatur innerhalb einer halben Stunde ... 15° steigen, und verdünnt dann rasch mit Eis. Hierbei scheidet sich ... Nitrosäure nahezu vollständig aus, während etwa unveränderte Amido... als Sulfat gelöst bleibt. Sie wird abfiltriert und mit Wasser ausgewa... Diese Amidonitrooxybenzoesäure schmilzt bei 240° unter Zersetzung.

Auch bei dieser Art des Nitrierens kann in Rücksicht auf die ... störende Kraft der Schwefelsäure bei höherer Temperatur, da die Säure ... der Nitrierung des Körpers im sich anschliefsenden Falle erst seine Sulfo... bewirken soll, die Schutzwirkung der Borsäure herangezogen werden, ohne ... spätere Nitrieren zu hindern.

Die Diamidoanthrachinone lassen sich z. B. leicht in Sulfosäuren ... führen, welche aber wenig brauchbare Farbstoffe sind, jedoch durch Nitr...

---

[1] *D. R.-P.* 57023. — [2] *D. R.-P.* 85989.

'arbstoffe übergehen, die auch zugleich ihrerseits Ausgangs-
aitere Farbstoffe sein können. Für das spätere Nitrieren werden
5-Diamidoanthrachinon[1] mit 10 kg entwässerter Borsäure ge-
00 kg Schwefelsäuremonohydrat eingetragen. Zu dieser Schmelze
; Oleum von 40% SO_3-Gehalt gegeben, worauf die Mischung
etwa 115° erwärmt wird, bis eine Probe in Wasser völlig
ie erkaltete Schmelze wird unter guter Kühlung und stetem
6,5 kg wasserfreier Salpeterschwefelsäure von 85% HNO_3-
also wohl aus einem Gemisch stärkster Salpetersäure mit der
Menge rauchender Schwefelsäure besteht — versetzt, wobei
r unter +10° gehalten wird. Nach etwa zwölfstündigem
n bei gewöhnlicher Temperatur wird das Produkt in Eiswasser
der entstandene Nitrokörper mit Chlorkalium oder Kochsalz
ofiltriert, gewaschen und getrocknet. Ganz entsprechend ver-
1, 3- und 1, 8-Diamidoanthrachinonsulfosäuren.

'wendung der Nitrate von Amidoverbindungen zum Nitrieren.

ı nun zur Gewinnung nitrierter Amidoverbindungen aus ihren
Salzen über, die ebenso auf aromatische wie aliphatische
lbar ist. Die Aufklärung des theoretischen Zusammenhanges
ethode, die sie erst allgemein anwendbar gemacht hat, ver-
AMBERGER.[2] Bei seinen Versuchen über die Oxydation des
ar er auf eine Verbindung gestofsen, die er anfangs Diazobenzol-

$$C_6H_5—N=N.OH + O = C_6H_5—N=N.OOH.$$

ıtersuchung des Körpers lehrte aber, dafs ihm nicht diese Kon-
ımt, sondern dafs er Phenylnitramin $C_6H_5—NH.NO_2$ ist. Das
ist also das vierte mögliche Nitroanilin, nämlich das, in
'asserstoffatom der Amidogruppe durch die Nitrogruppe ersetzt
egen Mineralsäuren[3] sehr empfindlich, und lagert sich beim
ınen zu Nitroanilin um, und zwar entsteht in überwiegender
troanilin neben wenig Paranitroanilin.

$$C_6H_4\begin{cases}C—H \\ C—N<{}^{H}_{NO_2}\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}C—NH_2 \\ C—NO_2\end{cases}.$$

ırtsetzung seiner Untersuchung fand er, dafs das Salpetersäure-
allgemein anwendbares Mittel ist, um aromatische Basen in
ıpe zu nitrieren, um zu den von ihm anfangs „Diazosäuren"
ındungen zu kommen, fand also diesen Ersatz für das ursprüng-
ısverfahren der Diazoverbindungen.

$$.(C_6H_5—NH_2) + N_2O_5 = 2(C_6H_5—NH—NO_2) + H_2O.$$

108873. — [2] *B.* 26. 477. — [3] *B.* 26. 490. — [4] *B.* 27. 584.

Doch wird dieser Nitrierprozeſs von verschiedenen Nebenreakti[illegible]
gleitet, und erhält man auſser dem Hauptprodukt zahlreiche Neben[illegible]
weshalb wir nicht näher auf ihn eingehen. Die weitere Bes[illegible]
mit dem Gegenstande führte ihn dann zur Erkenntnis, daſs die [illegible]
der Amidokörper überhaupt in zwei Phasen verläuft, deren erste der [illegible]
der Nitrogruppe in die Seitenkette, deren zweite der Transport d[illegible]
stituenten in den Kern ist. Den Beweis hierfür führte er dadurch, [illegible]
zeigte, daſs die Nitrate der Amine durch wasserentziehende Mittel i[illegible]
säuren überführbar sind, welche letzteren er dann zu Nitrokörpern u[illegible]
Als Mittel für diese Anhydrisierung diente ihm Essigsäureanhydrid.
verläuft die Anhydrisierung der Nitrate aromatischer Amine ganz ent[illegible]
der Anhydrisierung ihrer Acetate

$$C_6H_5-NH\,H-HO\,OC-CH_3 = C_6H_5-NH-OC-CH_3 + H_2O$$

Anilinacetat — Acetanilid

$$C_6H_5-NH\,H-HO\,-NO_2 = C_6H_5-NH-NO_2 + H_2O.$$

Anilinnitrat — Nitranilid

Im ersten Falle entstehen Acetamine, im letzteren Nitramine. Währ[illegible]
das Acyl der ersteren seinen Platz aus der Seitenkette gar nicht od[illegible]
nur schwer in den Benzolkern verlegt, erleiden sämtliche von Bam[illegible]
untersuchten Diazosäuren unter der Einwirkung von Mineralsäuren [illegible]
sprechende Isomerisation zu nitrierten Basen mit gröſster Leichtigk[illegible]
diese Weise hat er einen neuen und bisweilen bequemen Weg zur Da[illegible]
nitrierter aromatischer Basen von ziemlich sicher vorauszusagender [illegible]
der Substituenten eröffnet.

Die gleiche Reaktion ist nun auch in der Fettreihe ausführbar.
Bamberger[2] auf diesem Wege Nitrodimethylamin $N\begin{cases}CH_3\\CH_3\\NO_2\end{cases}$ aus Dimet[illegible]
nitrat dargestellt. Hier ist aber die Nitrierung mit der Nitraminbil[illegible]
endet, und Umlagerung kann nicht eintreten.

$$(CH_3)_2NH.HO.NO_2 = H_2O + (CH_3)_2.N.NO_2.$$

10 g Dimethylaminnitrat, welche sorgsam getrocknet waren, wu[illegible]
Zimmertemperatur der Einwirkung von 20 g Essigsäureanhydrid unter [illegible]
Umschütteln überlassen. Das Salz geht allmählich unter Entwickel[illegible]
ringer Mengen salpetriger Säure in Lösung. Nach der dazu erford[illegible]
Zeit wird die Flüssigkeit unter Kühlung mit etwas weniger als [illegible]
wendigen Menge Natronlauge und zum Schluſs mit Soda neutralisiert[illegible]
kurzem Stehen entzieht man der Lösung das Dimethylnitramin d[illegible]
wiederholtes Ausäthern. Es hinterbleibt nach dem Abdestillieren des [illegible]
mittels in prächtig weiſsen, centimeterlangen, glänzenden Nadeln, [illegible]
einer öligen, wohl groſsenteils aus Nitrosodimethylamin bestehenden [illegible]
lauge eingebettet sind. Auf Thon getrocknet und zweimal aus Ät[illegible]
krystallisiert, zeigen sie den konstanten Schmelzpunkt 57°, genau [illegible]
stimmend mit den Angaben Franchimonts,[4] welcher dieselbe [illegible]

---

[1] *B.* 28. 401. — [2] *B.* 28. 537.
[4] *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas* **2. 343.**

‍t, indem er Dimethylacetamid $(CH_3)_2.N.C_2H_3O$ mit stärkster behandelte.

führte er die Reaktion mit dem Nitrat des Piperidins durch, und ı aus zum Nitropiperidin.

$$\begin{array}{c} H_2 \\ C \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CH_2 \\ N \\ | \\ H{-}HO{-}NO_2 \end{array} = \begin{array}{c} H_2 \\ C \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CH_2 \\ N \\ | \\ NO_2 \end{array} + H_2O.$$

ch an gesättigten Ringen finden keine Umlagerungen statt, Reaktion bleibt beim Nitramin stehen.

ktion verläuft jedoch nicht lediglich im Sinne dieser Gleichung, Nitropiperidin bildet sich auch Nitrosopiperidin. Vermutlich h die Massenwirkung des reichlich angewendeten Essigsäure-lpetersäureanhydrid oder Salpetersäure, welche in Sauerstoff und yd zerfallen und auf diese Weise nitrosierend wirken. Die Bildung ist thatsächlich zu konstatieren.

gfältig getrocknetes, fein pulverisiertes Piperidinnitrat wurden mit ıreanhydrid auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Das Salz geht ɪung, die Flüssigkeit färbt sich schnell dunkel und entwickelt mpfe, welche durch Bläuung von Jodkaliumstärkepapier nach- Bei fortgesetztem Erwärmen wird die Gasentwickelung stürmisch starke Selbsterwärmung ein. Um dies zu vermeiden, ist die ıezufuhr sofort abzustellen, wenn sich die ersten Gasblasen be-hen. Nachdem die Lösung etwa eine halbe Stunde sich selbst , wird sie abermals bis zu beginnender Gasentwickelung erwärmt peration so oft wiederholt, bis bei erneutem Anwärmen keine ır sichtbar ist.

ıltete Flüssigkeit wird erst mit Natronlauge, dann mit Soda bis ɜn Reaktion versetzt und nach etwa einstündigem Stehen mit iert, welcher das reichlich abgeschiedene, gelbe Öl aufnimmt. ɜrnung geringer Mengen unveränderten Piperidins mit verdünnter durchgeschüttelte und mit Chlorcalcium getrocknete Extrakt ch dem Abdestillieren des Äthers ein Gemisch von Nitroso- und , welches nach verschiedenen vergeblichen Versuchen zu trennen ı durch die eisgekühlte ätherische Lösung so lange einen Strom Salzsäuregases geleitet wurde, bis kein Niederschlag mehr ent-atte sich nämlich zuvor überzeugt, dafs Nitrosopiperidin unter ınden fast vollständig als Chlorhydrat gefällt wird, während unverändert in der Lösung verbleibt.

fse krystallinische Salz, welches auf diese Weise aus dem Re-:t abgeschieden war, wurde mittels sodahaltigen Wassers zersetzt rt sich absondernde Nitrosopiperidin durch Ausäthern u. s. w. iedete bei 215° (721 mm) — genau übereinstimmend mit einem 'eise zum Vergleich hergestellten Präparat.

Die vom salzsauren Nitrosopiperidin abfiltrierte Lösun
die gelöste Salzsäure mittels eines Luftstroms wieder entfe
lösung durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und
Das rückständige, gelbe Öl siedete bei 235,5° (724 mm);
Anwendung des gleichen Thermometers ein nach FRANCHI
dem Umwege über den Piperylharnstoff hergestelltes Pr
piperidin.

Nachdem BAMBERGER so diesen Nitrierprozefs von A
gehend von ihrem Nitrat, vollständig aufgeklärt hat, ist e
Nitriermethode geworden. Es wäre aber geradezu wund
manche schon vor ihm das salpetersaure Salz von Aminen n
den Mitteln behandelt haben sollten, und so mehr zufällig
zu nitrierten Amidokörpern gekommen wären. Wir wollen
folgendes mitteilen.

Bereits nach LEVINSTEINS[1] Mitteilungen, die etwa 1
sollte man durch Verwendung salpetersaurer Aminbasen
zwecke, das sonst notwendige Acetylieren, Benzoylieren u.
gruppe ersparen können. Wie er schon damals beobac
man die salpetersauren Salze der Basen in stark abgekü
einträgt, eine glatte Umsetzung in die Nitrobasen statt,

$$C_6H_5.NH_2.HNO_3 = C_6H_4<^{NO_2}_{NH_2} + H_2O,$$

und zwar giebt er an, dafs hierbei fast ausschliefslich Met
gebildet werden, was aber nach den sich an sein Verfahr
weiteren Mitteilungen nicht richtig ist. Er führte die
Art aus:

10 kg Anilinnitrat werden möglichst fein gepulvert u
Portionen in 40 kg auf -5^0 abgekühlte Schwefelsäure e
gut gerührt werden, und die Temperatur darf nicht über
Lösung wird in 400 Liter Wasser gegossen und vorsich
gefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, geprefst u
löst, worauf aus der genügend eingeengten Lösung das C
anilins auskrystallisiert. In gleicher Weise hat er Toluid
amin nitriert.

Auch alkylierte Amine sind in Form ihrer sal
Nitrierungszwecken verwendbar. So sollen 10 Teile
phenylmethan[2] und 3 Teile mit etwas Wasser verdün
$65\,^0/_0$ HNO_3 bei Wasserbadtemperatur eingetrocknet
salpetersaure Salz wird nach und nach in 5 Teile
Schwefelsäure eingetragen. Damit ist die Nitrierung

$$\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4.N<^{CH_3}_{CH_3}\\C_6H_4.N<^{CH_3}_{CH_3}\end{matrix} + HNO_3 = \begin{matrix}H\text{———}\\C_6H_4.NO_2\end{matrix}>C<$$

und das Tetramethyldiamidoparanitrotriphenylmetha
durch Neutralisieren der Schwefelsäure mit einem .

[1] *D. R.-P.* 30889. — [2] *D. R.-P.* 17082.

: die Theorie des Prozesses noch fast 20 Jahre nach seiner
dung unerklärt blieb, blieb dieses Verfahren ein durchaus be-
amentlich konnte seine Übertragbarkeit auf aliphatische Amine
lnen Fällen konstatiert, aber nicht als Allgemeinreaktion erkannt
ı sehen wir z. B. aus den Äufserungen FRIEDLÄNDERS und SZY-
› wir hier folgen lassen, zumal sie trotz ihrer Kürze die Quint-
umfassen, was man 1892 vom Nitrieren aromatischer Basen wufste.
rieren aromatischer Basen liefert, sagen sie, sehr verschiedene
sichtlich der Bildung isomerer Nitroprodukte je nach den Be-
nter denen man die Einwirkung der Salpetersäure auf sie vor
ifst. Während aus den Acetylverbindungen vorwiegend Para-
Derivate erhalten werden, tritt die Nitrogruppe beim Nitrieren
ısen in viel überschüssiger Schwefelsäure wesentlich in die Meta-
Amidogruppe. Dasselbe Resultat soll nach einem Patent von
r erhalten werden, wenn man die trockenen Nitrate von Anilin,
Naphtylamin bei niedriger Temperatur in konzentrierte Schwefel-
t. Wir fanden indes, dafs bei Anwendung von Anilin sich
ıt fast ausschliefslich m-Nitranilin bildet, sondern daneben be-
engen der Paraverbindung entstehen. α-Naphtylamin lieferte nur
'itroverbindung neben grofsen Mengen Harz; dagegen teilte man
rer Seite, die sich mit der technischen Verwendung der Reaktion
dafs bei Verarbeitung von β-Naphtylamin nach dieser Methode
tate erhalten werden, und wir haben dann den Verlauf dieser
her untersucht.
ı bisher bekannten vier Nitronaphtylaminen wurden die Ortho-
›indung des α-Naphtylamins (2, 1- und 4, 1-Nitronaphtylamin)
en von Acet-α-naphtalid erhalten. Acet-β-naphtalid liefert unter
lingungen wesentlich 1, 2-Nitronaphtylamin, während das vierte
ıtylamin durch partielle Reduktion des 1, 5-Dinitronaphtalins
urde. Wir haben nun gefunden, dafs beim Eintragen von
nnitrat in konzentrierte Schwefelsäure sich wesentlich zwei neue
mine bilden, deren Konstitution sich durch Überführung in die
n Dichlornaphtaline leicht feststellen liefs. Auch hier tritt die
nicht nach den Angaben von LEVINSTEIN in die Metastellung
ıppe; die beiden Nitronaphtylamine sind vielmehr als 2, 5- und
aufzufassen:

NH_2 NO_2 NO_2 NH_2 .

sser krystallisiertes β-Naphtylaminnitrat wurde von ihnen bei
fältig getrocknet (bei höherer Temperatur tritt leicht Verbrennung
'erreiben und Sieben in ein möglichst feines Pulver verwandelt
ch in die zehnfache Menge stark abgekühlter konzentrierter

2076; siehe auch *B.* 27. 761.

Schwefelsäure eingetragen. Die Menge der beim Nitrieren ang
Schwefelsäure (10 Teile) läfst sich ohne Nachteil für die Ausbeute
die Hälfte vermindern, wenn man die durch den Nitrierprozeſs ve
Verdünnung durch Zusatz entsprechender Mengen rauchender Schw
von Zeit zu Zeit kompensiert. Man sorgt durch gutes Rühren für
lichst schnelle und gleichmäfsige Verteilung und hält durch eine Kälte
die Temperatur der Schwefelsäure möglichst niedrig, jedenfalls unt
Nachdem sich alles Nitrat zu einer braungelben Flüssigkeit gelöst
dieselbe in die 6—8fache Menge Wasser gegossen und die heifse
durch Filtration oder Abschöpfen von etwas schwarzem Harz bef
Menge desselben ist um so gröfser, je höher die Temperatur wä
Nitrierens stieg. So wurden beispielsweise bei einer Operation, die
-22^0 und -12^0 ausgeführt wurde, nur $10\,^0/_0$ Harz (in Bezug au
gewandte Nitrat) erhalten, zwischen -11^0 und $+2^0$ schon $18\,^0/_0$,
-5^0 und $+6^0$ $26\,^0/_0$, zwischen -7^0 und $+10^0$ $31\,^0/_0$, und beim
zwischen 0 und 11^0 $42\,^0/_0$. Die genauen Angaben über den Te
einfluſs sind jedenfalls von allgemeinem Interesse für Nitrierungen
ihm entspricht also die Ausbeute an Nitroprodukten, welche sich a
beim Erkalten der verdünnten Nitrierflüssigkeit zum gröfsten Teil
lich gelbe krystallinische Masse abscheiden. Aus der sauren M
lassen sich durch Neutralisieren noch geringere Mengen unreiner
gewinnen.

Aus dem so erhaltenen Sulfatgemenge werden die Nitroba
Ammoniak in Freiheit gesetzt und durch Schmelzen auf dem W
und Erstarrenlassen von Wasser befreit. Die Menge derselben beträ
schnittlich $60\,^0/_0$ der Theorie. Jedenfalls wird sich die Überfüh
Naphtylaminnitrats in Nitronaphtylamin unter Verwendung von E
anhydrid nach BAMBERGER weit bequemer gestalten. Was aber
Versuch entscheiden kann, ist, ob die gleichen oder isomere Nitr
entstehen.

Wie man vor BAMBERGER schon die salpetersauren Salze einze
matischen Amine mit wasserentziehenden Mitteln behandelt hat,
auch hinsichtlich aliphatischer Amine, aber immer führte man die
mit konzentrierter Schwefelsäure durch. So kamen LACHMANN und
mit ihrer Hilfe vom Harnstoffnitrat zum Nitroharnstoff. Ebe
wandelten sie Urethan $CO<^{NH_2}_{O.C_2H_5}$ mittels der berechneten Menge
und konzentrierter Schwefelsäure in Nitrourethan, auch Guanidin
so nitriert worden. Doch die Methode mufste auf solche Amine b
bleiben, die die Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure ertragen,
nun bei deren Ersatz durch Essigsäureanhydrid einer weit gröſse
dehnung fähig.

Hinsichtlich der sich jetzt anschliefsenden Methoden der Nitri
Guanidins und Urethans wird man zweifelhaft sein können, ob sie
rungen aufzufassen sind, die dadurch zu stande kommen, daſs

[1] *B.* 27. 1519.

det anzunehmenden salpetersauren Guanidin und Urethan
sser entzogen wird, oder ob hier, wie bei den bereits be-
atischen Aminen der grofse Überschufs an Schwefelsäure
s ihre Amidogruppe vor der Oxydation durch die Salpeter-

nwasserstoffsaures Guanidin[1] wird in 1 Liter konzentrierte
ngetragen, wobei es sich unter stürmischer Reaktion und
g löst. Der auf ca. 60° abgekühlten Lösung setzt man
de Schwefelsäure zu und läfst auf Zimmertemperatur erkalten,
r Umrühren 650 ccm Salpetersäure von 1,5 spez. Gew. ein-
se wird in 13 Liter Wasser eingetragen, wobei das Nitro-
fort in Nadeln ausscheidet, welche durch Umkrystallisieren
inigt werden.
l Lachmann[2] haben dann für diesen Nitrierprozefs an Stelle
 oder des Salpeters das Äthylnitrat empfohlen. Sie fanden
g besonders bei der Nitrierung solcher Säureamide, die ent-
 mit Salpetersäure bilden, oder deren salpetersaure Salze
erhalten sind, vorteilhaft. Zwar kann man auch Salpeter
er mufs langsam eingetragen werden, er löst sich nämlich
ollständig in der Schwefelsäure auf und die Ausbeuten sind
ger. Das Äthylnitrat wird auf einmal zugegeben, es löst
ch und nicht zu langsam, die Ausbeuten sind gut und man
t aufzupassen. Man arbeitet mit der berechneten Menge.
 eines Überschusses hat keine Verbesserung der Ausbeute

lung von Nitrourethan hielten sie 500 ccm gekühlte konzen-
wefelsäure, da schon Spuren von salpetriger Säure die Aus-
abdrücken, mit einem Witt schen Rührer in Bewegung, und
) g gepulvertes Urethan $NH_2.COO.C_2H_5$ ein. Nachdem sich
und die Temperatur unter 0° gesunken ist, läfst man 110 g
einmal zufliefsen. Die Kühlung mufs so reguliert werden,
atur innerhalb zehn Minuten unter —5° fällt, und während
ation darunter erhalten wird; je tiefer die Temperatur, desto
uten nach Eintragen des Äthylnitrats giefst man die Säure
nrühren auf $1^1/_2$—2 kg Eis und schüttelt viermal mit je
aus. Die getrocknete ätherische Lösung wird auf 3—4 Liter
rch einen trockenen Ammoniakstrom das Nitrourethan als
gefällt, welches abgesaugt und auf Thontellern getrocknet
 90—100 g. Die ätherische Mutterlauge enthält noch 10
n, ein weiteres Quantum läfst sich der sauren wässerigen
haltendes Ausäthern entziehen. Um aus dem Ammoniumsalz
rethan zu erhalten, übergiefst man es am besten direkt im
it etwas Wasser und einem geringen Überschufs verdünnter
d äthert einigemal aus. Die Ätherlösung wird getrocknet,
asserbade vorsichtig abdestilliert. Nach dem Erkalten erstarrt
zu festem Nitrourethan $NO_2.NH.COO.C_2H_5$. Giefst man
starren in Ligroin, so erhält man die Substanz in Blättchen.

)241. — [2] *Ann.* 288. 287.

Nitrieren acylierter, benzenylierter u. s. w. sowie alkylierter Amidoderivate.

Nunmehr gehen wir zum Nitrieren acylierter Amine über, und sich, dafs der Einflufs der acylierenden Gruppen, namentlich was beute an Stellungsisomeren anlangt, von ausschlaggebendster Bedeu **Beim Acylieren von Aminen für Zwecke der Nitrierung handelt also nicht nur um das Festlegen von Wasserstoffatomen der Ami an sich, sondern ebenso um die Auswahl des Acyls als solches.** Kenntnisse in der Beziehung stecken noch ganz in den Kinderschu würde nicht die Darstellung des Orthonitroanilins ein grofses Interesse geboten haben, so würden wir in der Beziehung überhaup etwas näheres wissen. Wie sich Amine, deren beide Wasserstoffatome sind, wofür wir ja Methoden kennen lernten (siehe Seite 242), beim verhalten, scheint bisher nicht untersucht zu sein.

An das Acylieren soll sich das „Benzenylieren" u. s. w. schliefse fallend bleibt es bei diesen Methoden, dafs die Nitrogruppe fast i den Amidkörper und nicht ins Acyl geht. Beim Acetyl u. s. w. natürlich nicht merkwürdig, wohl aber bei dem Benzoyl-, Benzenyl-, P rest u. s. w.

Doch ist dieses reine Erfahrungssache, und das Gebiet noch nicht viel durchforscht. Benzoyliert man eine aliphatische Amidoverbindung Amidoessigsäure, stellt also Hippursäure, das ist doch Benzoylamidoes $CH_2.N{<}^{H}_{C_7H_5O}.COOH$, dar, so läfst sich diese durch Behandeln peterschwefelsäure in Nitrobenzoylamidoessigsäure überführen. Hier die Nitrogruppe in den Benzoylrest gegangen. Nitriert man aber anilid $C_6H_5.N{<}^{H}_{C_7H_5O}$, so geht, man mag arbeiten, wie man will, de rest ins Anilin und nicht ins Benzoyl. Ebenso verhalten sich mit P gekuppelte Amide (siehe Seite 778). Führt man in die Amidoessigsäu des Benzoyl- den Benzolsulfonylrest ein, so gelingt das Nitrieren diese aber überhaupt nicht. Gefunden hat dieses IHRFELD, der durch Ein von Benzolsulfochlorid auf Glykokoll in Gegenwart von Kalihyd Benzolsulfoamidoessigsäure, $HO.CO-CH_2-NH-SO_2.C_6H_5$, dargest Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure entsteht aus ihr üb keine Nitrosäure, sondern die Nitrosoverbindung, $HO.CO-CH_2-N.$ $SO_2.C_6H_5$, welche bei 142° schmilzt. Die Nitrosäure (meta) wurd Einwirkung von Nitrobenzolsulfochlorid auf Glykokoll erhalten, wa nur auf einem Umwege darstellbar. Wir sehen also, dafs das wirkli ein sehr dunkles Gebiet ist.

An die acylierten Amide reihen wir dann Nitrierungen von al Aminen, deren Nitrierung als solche oft genug auszuführen ist, w auch nur selten hernach das Alkyl wegen seiner festeren Bindung spalten wollen.

HÜBNER[1] erhielt durch Nitrieren von Benzanilid in folgender Art Mengen von Orthonitroanilin. In 100 g Salpetersäure vom spez. G

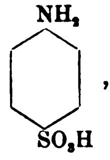
[1] *Ann.* 208. 292.

r nach und nach 10 g pulverisiertes Benzanilid ein und goſs
ofort in das 12—14 fache Volumen kalten Wassers. Es fiel
on Benzortho- und Benzparanitranilid (Benzmeta- bildet sich
ches durch Kochen mit etwas mehr als der äquivalenten Menge
 die Nitroaniline und benzoesaures Salz zerlegt und durch
Dampfstrome getrennt wurde.

nitroanilin kamen NÖLTING und COLLIN,[1] als sie 1 kg Acet-
 Schwefelsäure von 66° B. lösten, und in diese Lösung ein
90 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,478), die mit 1200 g Schwefel-
war, einlaufen lieſsen. Während der ganzen Operation stand
iner Kältemischung aus Eis und Kochsalz. Wegen der Schwer-
Acetanilids in der kalten Schwefelsäure war es vorher in mög-
iſsem Eisessig gelöst und das erkaltete Magma alsdann in sie
rden. Durch Eingieſsen in Wasser, nachdem das Nitrierungs-
Zeit gestanden, fiel das Nitroacetanilid in einer Ausbeute von
. Durch Verseifen mit Salzsäure lieferte es schlieſslich Para-
den Mutterlaugen findet sich ein wenig Orthonitroanilin.

Orthonitroanilin auf direktem Wege in gröſseren Mengen nicht
f einem geeigneten Umwege suchten NIETZKI und LERCH all-
n zu kommen. NIETZKI und BENCKISER[2] hatten früher ge-
h einerseits durch Acetylieren der Sulfanilsäure, andererseits
en des Acetanilids eine Parasulfosäure des letzteren Körpers
welche durch geeignete Behandlung mit Salpetersäure leicht
linparasulfosäure übergeführt werden kann.

in beim Sulfieren die Parasulfosäure, die Sulfanilsäure ge-



e bekannt. Da nun die Parastelle besetzt ist, kann die Nitro-
man diese Sulfosäure nitriert, nur in die Ortho- oder Meta-
nidogruppe gehen, und, wie fast immer in derartigen Fällen,
hier in die Orthostellung zur Amidogruppe.

arstellung der o-Nitranilinsulfosäure wurde schlieſslich folgende
sten gefunden. 1 Teil Acetanilid wurde mit 3 Teilen rauchen-
ıre von 18—20 $^0/_0$ Anhydridgehalt bis zur völligen Alkali-
dem Wasserbade behandelt, alsdann wurden noch 2 Teile
hwefelsäure hinzugegeben und allmählich die berechnete Sal-
e, welche vorher mit dem gleichen Volum konzentrierter
emischt war, eingetropft. Während letzterer Operation wurde
ttels einer Kältemischung stets auf dem Nullpunkt, oder doch
iber, gehalten. Gieſst man die Masse auf wenig Eis, so er-
uhalten obiger Bedingungen und bei Anwendung eines völlig
ids, die Flüssigkeit zu einem Brei von gelben Nadeln.

2. — [2] *B.* 18. 294.

$$C_6H_5.NH.OC{-}CH_3 + HNO_3 + H_2SO_4 = C_6H_3(NH.OC{-}CH_3)(NO_2)(SO_3H) + 2H_2O.$$

Es zeigte sich, dafs die Acetylgruppe schon durch das blofse Misch[illegible]
Wasser vollständig abgespalten wurde. Die durch Absaugen gewonnen[illegible]
Sulfosäure ist äufserst löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, in ve[illegible]
Schwefelsäure und konzentrierter Salzsäure. Sie konnte durch Einleit[illegible]
Salzsäuregas aus der wässerigen Lösung abgeschieden und dadurch v[illegible]
haftender Schwefelsäure befreit werden.

Um nun von der Sulfosäure aus zum Orthonitroanilin zu komme[illegible]

$$C_6H_3(NH_2)(NO_2)(SO_3H) + H_2O = C_6H_4(NH_2)(NO_2) + H_2SO_4,$$

mufste 1 Teil der Sulfosäure mit 10 Teilen konzentrierter Salzsäu[illegible]
spez. Gew. 1,2 im Einschlufsrohr auf 170—180° erhitzt werden.

Das war im Jahre 1889, nachdem schon viele Jahre über die A[illegible]
einer leichten Gewinnung von Orthonitranilin gearbeitet war, die bes[illegible]
stellungsmethode für dasselbe, obgleich auch hier die Anwendung vo[illegible]
schlufsröhren die Darstellung jedes irgendwie gröfseren Quantums w[illegible]
zu einer höchst unerfreulichen Aufgabe machen mufste. WÜLFING[illegible]
dann bald noch besonders darauf hin, dafs diese Methode ein sehr g[illegible]
Innehalten der gegebenen Vorschrift verlangt. Die Verwendung eines[illegible]
völlig reinen Acetanilids, Temperatursteigerungen beim Eintragen des [illegible]
in die rauchende Schwefelsäure, Nitrieren der Acetsulfanilsäure bei[illegible]
peraturen über 0° beeinträchtigen den glatten Verlauf des Ver[illegible]
wesentlich und verhindern beim Zusammenbringen der Reaktionsma[illegible]
Eis die Ausscheidung der o-Nitrosulfanilsäure. Die Gründe dafür lie[illegible]
der leichten Abspaltbarkeit der Acetylgruppe, sowohl aus dem Acetanili[illegible]
Eintragen in die rauchende Schwefelsäure, als auch aus der Acetylsulfa[illegible]
durch das beim Nitrieren entstehende Wasser.

Er hat dann die bei dem technischen Interesse am o-Nitroanilin
wertvolle Beobachtung gemacht, dafs man weit besser thut, statt de[illegible]
anilids das Oxanilid als Ausgangsprodukt für die Darstellung des o-Nit[illegible]
anzuwenden. Das Oxanilid wird zunächst in die Disulfosäure und dies[illegible]
Behandeln mit Salpetersäure in die Dinitrooxanilidisulfosäure über[illegible]
und schliefslich durch verdünnte Schwefelsäure wieder in Nitranilin[illegible]
säure und Schwefelsäure gespalten. Man kommt zum Oxanilid

$$\begin{matrix} CO.OH.H_2N.C_6H_5 \\ | \\ CO.OH.H_2N.C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CO.HN.C_6H_5 \\ | \\ CO.HN.C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O$$

[1] *D. R.-P.* 65212.

von oxalsaurem Anilin. Dieses bewirkt man nach PERKIN[1]
ıſs man es einige Minuten mit rohem, unter 200° siedendem
Oxanilid sowie dessen Derivate zeichnen sich vor dem Acet-
e viel gröſsere Stabilität gegen Säuren aus. Acetanilid spaltet
ı Kochen mit Salzsäure im offenen Gefäſs. Dagegen wurde
m Erhitzen von Oxanilid mit rauchender Salzsäure im Rohr bei
ıze Menge desselben unverändert zurückgewonnen. Doch ist die
ler Dinitrooxaniliddisulfosäure hernach wegen der in ihr
ten Säuregruppen nicht so groſs, daſs nicht auch die Ab-
xalsäurerestes mittels Kochen mit verdünnter Schwefelsäure

ıdung von Oxanilid gestattet demnach ein schnelleres und
dliches Arbeiten. Kühlung wird gespart, auch ist für die
rauchende Säure nötig, es genügt solche von 66° B., und
sich die Dinitrooxaniliddisulfosäure aussalzen, während die
ure aus der Reaktionsmasse mit Eis nur sehr unvollkommen
bst mit Chlorkalium nur teilweise ausgesalzen werden kann,
ıung von der groſsen Menge Schwefelsäure die Abscheidung
ı Gips erfordert.
ın Angaben[2] sollte beim Erhitzen von Oxanilid mit konzen-
säure Zersetzung eintreten, wobei Sulfanilsäure, Kohlensäure
entstehen. Die ersten den Zerfall des Oxanilids anzeigenden
achtet man bei etwa 120°, während bei 140° die Gas-
ɔhaft wird. Schon die Entstehung der Sulfanilsäure bei so
:atur beweist, daſs die Sulfierung des Oxanilids der Zersetzung
ɜ, da Anilin erst bei ca. 180° sulfiert wird. Die Darstellung

ılfosäure $\begin{array}{l} CO.HN.C_6H_4.SO_3H \\ | \\ CO.HN.C_6H_4.SO_3H \end{array}$ läſst sich denn auch bei Wasser-

mit groſser Leichtigkeit ohne bemerkbare Zersetzung vor-
ǀulfosäure ist in Wasser leicht löslich und wird bereits durch
in weiſsen Flocken als Natriumsalz ausgeschieden. Dieses
bei Anwesenheit geringer Mengen Kochsalz ziemlich schwer
ıer, leicht löslich dagegen in Ätzalkalien, und unlöslich in
lkali. Krystallisiert konnte es nicht erhalten werden, dagegen
:hte Produkt bei längerem Stehen oder schneller beim Er-
ıe krystallinische Aggregate.
ieren der Oxaniliddisulfosäure mit 2 Mol. Salpetersäure erhält
)initrooxaniliddisulfosäure

H CO—CO H
N N
O_2N NO_2
S_3OH SO_3H

459. — [2] BEILSTEIN II. 2. 298.

Dieselbe ist im Wasser ziemlich löslich und wird durch Kochsalz in Flocken ausgeschieden. Fügt man zu der gelben wässerigen Lösung Säure kohlensaures Alkali, so ändert sie ihre Färbung nicht oder unbedeutend. Dagegen erhält man auf Zusatz von Ätzalkalien eine Rotfärbung. Die Konstitution der Dinitrooxaniliddisulfosäure ergibt aus ihrem Spaltungsprodukt, dem o-Nitranilin.

Demnach gestaltet sich die Gewinnung des o-Nitranilins folgend

Zur Darstellung der Oxaniliddisulfosäure werden in etwa 144 kg säure von 66° B. 24 kg fein gemahlenes Oxanilid eingerührt. Er findet hierbei nicht statt. Das Gemisch wird auf Wasserbadtemp hitzt, und sobald eine Probe sich in Wasser klar löst, ist die S beendet. (Zur etwaigen Darstellung des disulfosauren Natriums löst Sulfierungsprodukt in Wasser auf und fällt mit Kochsalz.) Die Di aniliddisulfosäure erhält man, wenn zu der auf 40—50° abgekühlten fierungsmasse 17 kg Salpetersäure vom spez. Gew. 1,44 für sich, oder mit der gleichen Menge Schwefelsäure gemischt, allmählich zugegeben Nach einigem Stehen löst man in Wasser, fällt mit Kochsalz, filtriert preſst den Niederschlag aus.

Zur Darstellung des o-Nitranilins wurde auch hier anfangs das P mit etwa 180 Liter Wasser und 72 kg Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 und während 4—5 Stunden in Autoklaven auf 170° erhitzt. Das Re produkt wurde alkalisch gemacht, wobei ein reichlicher gelber Nieder von o-Nitranilin ausfiel.

Die schlieſsliche Wiederabspaltung des Oxalsäurerestes und der gruppen unter Druck, die die Annehmlichkeit des Verfahrens anfang beeinträchtigte, hat Wülfing dann bald[1] durch Abspaltung dieser Reste mittels Kochen mit verdünnter Schwefelsäure[2] im offenen Gefäſs Dazu wird die Dinitrooxaniliddisulfosäure aus der Nitrierflüssigkeit, i sie sich gebildet hat, nicht erst isoliert, sondern diese Masse wird mit Wasser versetzt, daſs das Gemisch hernach bei 120—150° kocht. anfänglicher Gasentwickelung infolge der Zerstörung des Oxalylrestes allmählich ruhiges Sieden statt. Man kocht am Rückfluſskühler je na höheren oder niedrigeren Temperatur etwa 2—4 Stunden lang, läſst viel Wasser flieſsen, daſs eine filtrierte Probe trotz weiteren Wassers auch nach längerem Stehen klar bleibt, und filtriert dann das in gelb Flocken ausgeschiedene Nitranilin nach einiger Zeit ab. Die Ausbeut trägt etwa 75% der theoretischen, auf rohes Oxanilid gerechnet.

Hier vollzieht sich also die Darstellung des Orthonitranilins voll in offenen Gefäſsen, ohne Isolierung irgend welcher Zwischenprodukte, die Temperatur nicht höher zu steigern nötig ist, als sie der urspr zum Sulfieren und hernach im mit Wasser verdünnten Zustande zum abspalten der Oxalyl- und Sulfogruppen benutzten Schwefelsäure nach Verdünnung eigentümlich ist. Die Anwendung von Salzsäure fällt ab fort, und auch das Nitriergemisch ist ein möglichst billiges.

Mit dem Nitrieren und nachherigem Abspalten von Sulfogruppen Kochen mit verdünnter Schwefelsäure kann man sogar noch den gleich

[1] *D. R.-P.* 66060. — [2] *B.* 25. 985.

Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe über den nicht erst als ...rten Diazokörper hinweg verbinden.

...führt man zur Gewinnung von Binitronaphtolmonosulfosäure[1] ... aus α-Naphtylamintrisulfosäure $C_{10}H_4<^{NH_2}_{(SO_3H)_3}$ so, daſs man ...htylamintrisulfosaures Calcium 3—4 kg salpetrigsaures Natrium ...lpetersaures Natrium in 30 Liter Wasser kochend löst, und dann ...s kochende Mischung von 8 kg konzentrierter Schwefelsäure und ... hinzugieſst. Sobald die unter Rotgelbfärbung entstehende starke ...wickelung aufgehört hat, wird mit Kaliumkarbonat neutralisiert. ... ein dicker gelbbrauner Brei von dem im Wasser schwer lös...nsalz der Binitronaphtolmonosulfosäure, der umkrystallisiert wird.

...eim Nitrieren acylierter Amide Nitriersäure, wie öfters erwähnt ...omeren derjenigen Nitroprodukte führen kann, welche man mit ...e erhält, ersehen wir aus folgendem.

...AISER[2] angegeben hat, entstehen beim Nitrieren von m-Acet...säure

$$C_6H_4(COOH)(NH.C_2H_3O)$$

...ierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,54 zwei isomere Nitro-m-...zoesäuren, und zwar tritt die Amidogruppe in beiden Fällen in ... zur Acetamidogruppe

$$C_6H_3(COOH)(NO_2)(NH.C_2H_3O) \qquad C_6H_3(COOH)(NH.C_2H_3O)(NO_2).$$

...wurde nun gefunden,[3] daſs die Nitrierung überraschenderweise in ... anderem Sinne verläuft, wenn man m-Acetamidobenzoesäure in ...er Lösung mit der berechneten Menge Salpetersäure, die in ...e gelöst ist, nitriert. Man erhält dann eine dritte Säure von

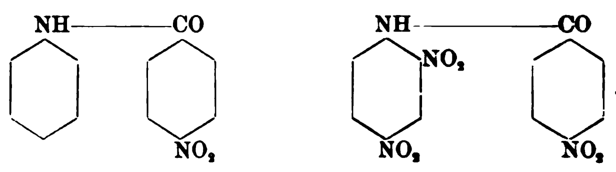
$$C_6H_3(COOH)(NO_2)(NH.C_2H_3O).$$

...en 10 kg m-Acetamidobenzoesäure allmählich in 40 kg Mono...rührt, wobei Sorge getragen wird, daſs die Temperatur nicht über ... Nachdem alles gelöst ist, kühlt man auf -5^0 ab, und läſst

...P. 22545. — [2] *B.* 18. 2946. — [3] *D. R.-P.* 104495.

bei -5^0 bis 0^0 ein Gemisch von 5,6 kg Salpetersäure von 40° B. und Monohydrat allmählich zufliefsen. Nachdem alle Nitriersäure eingetragen, läfst man die Temperatur bis auf $+10^0$ steigen. Sodann läfst man die hellgelb gefärbte Lösung unter gutem Rühren auf Eis fliefsen, wobei sich die Nitrosäure zunächst als weiche Masse abscheidet, die schnell völlig erstarrt und abgesaugt wird.

Dafs beim Acylieren zu nitrierender Körper alle möglichen Acyle Anwendung finden können, ersehen wir weiter aus folgendem. Zur Gewinnung von p-Trinitrobenzanilid trägt man Paranitrobenzanilid, welches man durch Erhitzen von Anilin mit p-Nitrobenzoesäure auf 220° erhält, bei 15– die fünffache Menge Schwefelsäuremonohydrat ein, kühlt auf +5° bis ab, und nitriert bei dieser Temperatur mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure (3/4 Gewichtsteile des p-Nitrobenzanilids) und Monohydrat (1,5 Gewichtsteile)



Die Nitriermasse wird unter langsamem Rühren auf Eis gegossen und mit Wasser neutral gewaschen, wodurch man zum p-Trinitrobenzanilid[1] Seine Spaltung mufs dann Dinitroanilin liefern.

Unter Vermeidung jeder Spur von salpetriger Säure im Nitriergemisch kamen NIETZKI und RÖSEL[2] zum Dinitro-m-toluylendiamin, indem sie das Diacetylderivat des m-Toluylendiamins, gemischt mit 20 % Harnstoffnitrat, in die sechsfache Menge mit Schwefelsäure destillierter Salpetersäure allmählich eintrugen und dabei die Reaktionstemperatur stets zwischen und 10° hielten. Sie erhielten auf die Art neben wenig Mononitroverbindung hauptsächlich das gesuchte Dinitrotoluylendiamin.

Nunmehr gehen wir zur Nitrierung von Benzyliden- (u. s. w.) dungen über.

Im Jahre 1892[3] wurde die wichtige Entdeckung gemacht, dass man sogleich sehr reine und meist einheitliche Nitrobasen erhält, wenn man Amine, statt sie zu acylieren, lieber mit Benzaldehyd zu Benzylidenverbindungen kondensiert, und sie statt im acylierten in diesem Zustande

Die Benzylidenverbindungen, die meist durch einfaches Erwärmen primären aromatischen Amine mit Benzaldehyd und Trennen der Schicht, welche die Benzylidenverbindung ist, von dem darüber stehenden Wasser in einfacher Weise hergestellt werden können, enthalten den aldehydrest bekanntlich in sehr lockerer Bindung und sind besonders beständig gegenüber verdünnten Mineralsäuren. Sie werden daher Kälte durch verdünnte Säuren, wie Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure

[1] *D. R.-P.* 70862. — [2] *B.* 23. 3216. — [3] *D. R.-P.* 72173.

unter Abscheidung des Benzaldehyds und Bildung des ent-
salzes der angewendeten Base zerlegt. Eine solche Zerlegung
nicht statt beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure, da
Spaltung der Benzylidenverbindung nötige Wasser fehlt. Auch
elsäure, welche nicht allzu grofse Mengen Wasser enthält, sind
verbindungen noch beständig, denn die Lösungen derselben z. B.
ire von 60° B. riechen noch nicht nach Benzaldehyd. Ferner
enzylidenverbindungen auch durch Essigsäure nicht zerlegt.
ierung derselben geht nun überraschend glatt und ohne Harz-
iich. Man kann dabei entweder in der Weise verfahren, dafs
ösung der Benzylidenverbindung in konzentrierter Schwefelsäure
Menge Salpetersäure oder eines Nitrats oder aber eine Mischung
äure (bezw. eines Nitrats) mit Schwefelsäure einträgt. Durch
lung vermeidet man eine allzu grofse Temperaturerhöhung. Bei
des Nitrierens erleidet die Benzylidenverbindung noch keine
a das durch den Eintritt der Nitrogruppe in den aromatischen
rdende Wasser sofort von der anwesenden Schwefelsäure ge-

rbeitung der Reaktionsmasse geschieht in der Weise, dafs nach
er Nitrierung mit Wasser verdünnt wird. Die Flüssigkeit er-
ibei. Dadurch sind nun sogleich die Bedingungen gegeben, unter
ie Benzylidenverbindung in ihre Komponenten spaltet. Durch
trom wird der wieder abgespaltene Benzaldehyd übergetrieben,
itativ wiedergewonnen. Aus der rückständigen Flüssigkeit erhält
erdünnen mit Wasser und eventuell durch Ausfällen mit Alkali
Base, und zwar sofort in sehr reiner Form.
Benzylidenanilin z. B. werden in 70 kg Schwefelsäure von 66° B.
vobei man die Temperatur bis auf 50° steigen läfst. Dann wird
l mit einem Gemisch von 10,8 kg Salpetersäure von 40° B. und
Menge Schwefelsäure zwischen 5 und 10° nitriert.
rzem Stehen wird die Masse in einem Kessel mit ungefähr dem
m Wasser versetzt und aus der heifs gewordenen Flüssigkeit
ene Benzaldehyd mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand
em Erkalten oder Abkühlen durch Zusatz von Eis beim Ver-
Wasser einen Krystallbrei von p-Nitranilin. Die Ausscheidung
Abstumpfung des gröfseren Teiles der Säure mit Alkali eine
Das p-Nitranilin ist völlig rein, und die Ausbeute entspricht
er Theorie.

eres Beispiel diene die Nitrierung des p-Anisidins $C_6H_4<^{O.CH_3}_{NH_2}$
ge. 12,3 Teile seiner Benzylidenverbindung $C_6H_4<^{O.CH_3}_{NH:CH.C_6H_5}$
Teilen konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 10,1 Teile fein
alisalpeter allmählich eingetragen. Die Temperatur hält man
inter 15°. Nach kurzem Stehen mischt man mit dem gleichen
sser, und treibt den Benzaldehyd mit einem Dampfstrom über.
ige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der
sliche Sulfat der Nitrobase darstellt. Die daraus isolierte freie
$_3 \begin{cases} NO_2 \\ O.CH_3 \\ NH_2 \end{cases}$ krystallisiert aus Alkohol in roten Nadeln.

Bisher haben wir im Benzenylrest das Mittel gesehen, um Amid
zu schützen. Das Verhältnis mufs doch aber auch umkehrbar sei
man mit einem Amin einen Aldehydrest festlegen kann, in der
diesen vor der Oxydation durch Salpetersäure zu schützen. Eine p
Anwendung hiervon ist beim p-Amidobenzaldehyd gemacht.

Man verwandelt nämlich den zu nitrierenden p-Amidobenzal
p-Amidobenzylidenanilin

$$NH_2-C_6H_4-CHO + H_2N-C_6H_5 = NH_2-C_6H_4-CH{=}N-C_6H_5 +]$$

und löst 19,6 kg des letzteren[1] in 200 kg Schwefelsäure von 66'
Temperatur kann dabei auf 30—40° steigen, ohne dafs Spaltung
bindung erfolgt. In diese Lösung läfst man unter guter Kühlun
Mischsäure von 25 % HNO_3-Gehalt einlaufen, wobei die Temperatur
nicht über 5—6° steigen soll. Die dunkelbraune Lösung wird
endeter Nitrierung in Eiswasser eingerührt. Dabei scheidet sich
Aldehyd in Flocken in quantitativer Ausbeute aus. Das gelbe P
Nitroamidobenzaldehyd, kann durch Umlösen in Alkohol oder
Krystallen erhalten werden. Diese scheinen den Zahlen der Am
eine Anhydroverbindung von ihm zu sein.

Wir hätten das Verfahren schon unter jene bereits besproche
einreihen können, in welcher der Schutz der Amidogruppe (hier
des Amidobenzaldehyds) durch einen enormen Überschufs an Sch
erzielt wird, wir glaubten aber der Übersichtlichkeit halber es
bringen zu sollen.

Wir kommen nun zu jener Beobachtung aus neuester Zeit, a
schon Seite 720 hinwiesen, wonach auch Amine, die mit Purpurin[2]

CO OH
OH
CO OH

gekuppelt sind, beim Nitrieren Körper geben, bei denen die Nitro
den Amidrest und nicht in den Purpurinrest tritt. Die Darstellu
Kondensationsprodukte finden wir Seite 672. Da die Nitrierung i
wart von Schwefelsäure erfolgt, hat es sich auch bei diesem Ver
sehr günstig herausgestellt, dem Nitriergemisch Borsäure zuzusetze
bildet (siehe näheres im Kapitel „Oxydation" bei Schwefelsäure)
Hydroxylgruppen des Purpurins Borsäureester des Purpurins, we
widerstandsfähiger als die freien Hydroxylgruppen des Purpurins
der Nitriersäure sind.

Die Konstitution dieser neuen Produkte wird durch folgende
wiedergegeben, worin R und R_1 Reste irgend eines sulfierten oder
fierten aromatischen Kohlenwasserstoffs bezeichnen:

---

[1] *D. R.-P.* 89244. — [2] *D. R.-P.* 84509 u. 89862.

$$H_4<\substack{CO\\CO}>C_6\substack{/H\\<OH\\<OH\\\backslash N<\substack{H\\RNO_2}}$$

$$C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C_6\substack{/H\\<OH\\<N<\substack{H\\R}\\\backslash N<\substack{H\\R_1NO_2}}$$

$$C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C_6\substack{/H\\<OH\\<N<\substack{H\\RNO_2}\\\backslash N<\substack{H\\R_1NO_2}} .$$

die Nitrogruppe in die Seitenkette eingetreten ist, geht aus dem hervor, dafs die neuen Produkte beim Erhitzen mit wasserabgeben-, z. B. Schwefelsäure von 70 %, in Purpurin und das entsprechende gespalten werden.

Nitroamine[1] sind dann aber nicht jene aromatischen Nitroamine des vierten Nitroanilins $C_6H_5.N<\substack{H\\NO_2}$, welches BAMBERGER ent- worüber wir so ausführliches hörten, sondern sie gehören in die Klasse der Ortho-, Meta-, Paraderivate. Nehmen wir den ein-'all an, und lassen R = Phenylen C_6H_4 sein, so wird sich das rsten Kondensationsprodukt

$$C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C_6\substack{/H\\<OH\\<OH\\\backslash N<\substack{H\\C_6H_4.NO_2}}$$

ıe Nitramin $C_6H_4<\substack{NH_2\\NO_2}$ als eines der drei im Ringe nitrierten Nitro-räsentieren. Denken wir uns statt des Phenylens einen weit kom-. Rest an das Purpurin in Amidform gekuppelt, so mag aber auch weg beim Nitrieren von Amiden von allgemeinem Interesse sein. eröffnet er neue weite Ausblicke, zumal nicht vorauszusehen ist, ı Isomeren man so zu kommen vermag.

Nitrierung wird, wie schon erwähnt wurde, vorteilhaft in schwefel-ung vorgenommen, die Salpetersäure führt man am besten in Form rsäure zu. Ferner wurde also noch gefunden, dafs die Reaktion glatter verläuft und zu einheitlicheren Produkten führt, wenn man ung in Gegenwart von Borsäure vornimmt. Die neuen Produkte olle Farbstoffe.

Darstellung des Nitroprodukts der Purpurinmonoanilidsulfosäure ge- daraufhin, indem man zweckmäfsigerweise Sulfierung und Nitrierung peration vereinigt, folgender Art. Es werden z. B. 10 kg Purpurin- in 100 kg Schwefelsäure von 66° B. gelöst, und durch Erwärmen)° sulfiert. Hierauf kühlt man auf 15° ab, und läfst unter stetem 9,5 kg Nitriersäure, welche im Liter 200 g HNO_3 enthält, langsam indem man Sorge trägt, dafs die Temperatur nicht wesentlich über Nachdem man noch eine Stunde gerührt hat, giefst man in

[1] .-P. 103396.

Wasser, wobei sich das neue Produkt (Farbstoff) in braunen Fl
scheidet. Es ist schwer löslich in säurehaltigem Wasser, löslich in heifsem

Der Farbstoff zeigt nun ein erheblich stärkeres Färbevermögen,
weit reiner, wenn bei seiner Darstellung Borsäure mit zur Ve
gelangt.

Wiederum werden 10 kg Purpurinmonoanilid in 100 kg Sch
von 66° B. gelöst und bei 50—60° sulfiert. Man fügt hierzu
krystallisierte Borsäure hinzu und kühlt, nachdem sich der Borsäure
bildet hat, was an dem Umschlag der Farbe nach blau zu erkennen
10—15° ab. Alsdann fügt man zwischen 15 und 20° unter g
rühren 9,5 kg Nitriersäure, enthaltend 200 g im Liter (1 Mol. Sal
hinzu. Nach einstündigem Rühren giefst man in Wasser, wobei
Farbstoff mit den angegebenen Eigenschaften ausscheidet. Beim Er
70prozentiger Schwefelsäure spaltet er sich sehr glatt in Purpurin u
anilin, indem gleichzeitig die Sulfogruppe mit abgespalten wird.
kommt ihm aller Wahrscheinlichkeit nach folgende Konstitution

CO OH H NO$_2$
—N— SO$_3$H
CO OH

Wenden wir uns jetzt der Nitrierung alkylierter Amine zu, d
Salpetersäure und zum Teil mit salpetriger Säure erfolgen kann.

Mertens[1] kam vom Dimethylanilin zu einem Dinitrodime
$C_6H_3.(NO_2)_2.N(CH_3)_2$, nachdem er 10 Teile seines Ausgangsmat
110 Teilen Salpetersäure und 110 Teilen Wasser etwa 6 Stunden s
überlassen hatte.

Groll[2] rührte 200 g Dimethylanilin in 4000 g Schwefelsä
66° B. (spez. Gew. 1,84) — spart man bei dieser Methode an ihr,
viel Material zu verharzen — welche in einer Kältemischung stand,
liefs in diese Lösung ein vorher abgekühltes Gemisch von 193 g
säure (spez. Gew. 1,37) und 600 g obiger Schwefelsäure tropfenweise e
so dafs die Temperatur nicht über + 5° stieg. Nachdem die Misch
4—5 Stunden gestanden, wird sie in 10 Liter Eiswasser gegossen
nitrodimethylanilin scheidet sich ab, dessen Menge auf Zugabe von
soda noch wächst, bis plötzlich die Farbe der Lösung in Rot u
Jetzt wird filtriert, und auf weiteren Sodazusatz fällt nun zusam
Natriumsulfat ein roter Körper aus, der durch Alkohol von diesem
wird. Dieser ist Metanitrodimethylanilin

N(CH$_3$)$_2$
NO$_2$,

von welchem 160—170 g erhalten werden.

[1] *B.* 10. 995 — [2] *B.* 19. 198.

ivate aromatischer Aldehyde, welche die Amidogruppe enthalten, [itrieren ihrer Muttersubstanzen lange Zeit nicht erhalten worden, re Herstellung an der leichten Oxydierbarkeit des ganzen Atomcheiterte.

te Ausnahme ist im Jahre 1896[1] beobachtet, und zwar beim s p-Dimethylamidobenzaldehyds, welcher zu dem Zweck folgender alt wird. 14,9 kg Dimethylamidobenzaldehyd werden in 90 kg ar Schwefelsäure gelöst und mit einem Nitriergemisch aus 10 kg e von 40,5° B. und 20 kg konzentrierter Schwefelsäure bei einer ibersteigenden Temperatur versetzt. Nachdem alle Salpetersäure t, wird noch eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur gerührt. ird in 1000 Liter Eiswasser gegossen. Hierbei scheidet sich der d

$$C_6H_4(N(CH_3)_2)(CHO) + HNO_3 = C_6H_3(N(CH_3)_2)(NO_2)(CHO) + H_2O$$

ste Beobachtung, dafs tertiäre Amine, die aber, wie es nach den erzugebenden Versuchen PINNOWS den Anschein hat, nicht in der substituiert sein dürfen, durch salpetrige Säure nitriert werden, STER und SCHOBIG[2] gemacht, indem sie aus p-Bromdimethylanilin imethylanilin erhielten.

NTOWSKI[3] fand im Jahre 1888, dafs schon die ersten Tropfen mnitritlösung in einer essigsauren Lösung des Tetramethyldiamido-$H_3—C_6H_3<^{(3)N(CH_3)_2}_{(4)N(CH_3)_2}$ eine gelbe Färbung hervorbringen. Bei satz des Nitrits wird die Farbe der Flüssigkeit rötlich, dann fängt elung von Stickoxyd an und gleichzeitig wird die Flüssigkeit trübe Ausscheidung eines braungelben Öles, welches bald zu gelben chen, in mehreren Schichten übereinander gelagerten Tafeln erenn das Natriumnitrit keine weitere Trübung mehr hervorbringt, mit dem Zusatz desselben auf, und überläfst die Flüssigkeit bis Klärung der Ruhe. Das ausgeschiedene Produkt wird dann auf gebracht, mit Wasser gut ausgewaschen, und nach dem Austrocknen ither umkrystallisiert. Es erweist sich als Nitrotetramethyldi-,

$$CH_3.C_6H_2\begin{cases}N(CH_3)_2\\N(CH_3)_2\\NO_2\end{cases}.$$

[serte sich über dieses Ergebnis damals so:

esultat der Analysen war ziemlich unerwartet. Ich hoffte nämlich, r Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tetramethyldiamidotoluol, von C. WURSTER und E. SCHOBIG bei dem Tetramethyldiamido-

[1] P. 92010. — [2] B. 12. 1816. — [3] B. 20. 1890.

benzol beobachteten Vorgang, unter Abspaltung einer Methyl[illegible] Nitrosamin des Trimethyldiamidotoluols entstünde. Dagegen fand [illegible] einfache Nitrierung statt, unter Bildung eines Mononitrotetramethyl[illegible] toluols.

Nach den sich hier anreihenden Mitteilungen Kochs muß er [illegible] Vorhandensein von Nitrosamin in der Mutterlauge übersehen haben.

Koch[1] versetzte die saure gekühlte Lösung des p-Chlordimethyl[illegible] $C_6H_4<^{Cl}_{N<^{CH_3}_{CH_3}}$ mit der berechneten Menge Nitrit, und erhielt eine [illegible] trübe Flüssigkeit, welche mit Wasser verdünnt nach einigem Steh[illegible] reichliche Menge roter Krystalle absetzt, die man durch wiederholtes krystallisieren aus wenig siedendem Alkohol rein erhält. Sie erweis[illegible] als Nitrochlordimethylanilin.

Die Entstehung des Nitrokörpers findet ihre Erklärung dadurch, ein Teil des Chlordimethylanilins unangegriffen bleibt; versetzt man [illegible] die von den roten Krystallen abfiltrierte saure Flüssigkeit mit überschü[illegible] Alkali, so erhält man einen Anteil der Base unverändert zurück.

Neben der Nitroverbindung erhielt er auch ein Nitrosamin

$$C_6H_4.Cl.N(CH_3)_2 + NO.OH = C_6H_4.Cl.N<^{NO}_{CH_3} + CH_3.OH$$

in ziemlicher Menge, das sein Entstehen der angegebenen Gleichung [illegible] danken soll.

Wie Pinnow[2] dann im Jahre 1898 nachgewiesen hat, entstehen bei [illegible] Reaktion Orthoverbindungen, indem es allgemeine Regel ist, daß die [illegible] rung p-substituierter Dialkylaniline mittels salpetriger Säure in der o-St[illegible] zur Dialkylamidogruppe erfolgt.

$N(CH_3)_2$ / Cl (Benzolring) liefert mit salpetriger Säure $N(CH_3)_2$ / NO_2 / Cl (Benzolring).

Salpetrige Säure scheint daher nicht nitrierend auf tertiäre Ami[illegible] wirken, wenn die Orthostelle besetzt ist.

Die Verwendung von Salpetersäure zum Nitrieren des Chlordim[illegible] anilins liefert die m-Nitroverbindung. Denn als Pinnow 2,5 g von [illegible] 14 ccm konzentrierter Schwefelsäure löste und 1,6 g Salpetersäure vom Gew. 1,4, die mit 2,2 ccm konzentrierter Schwefelsäure verdünnt waren, Kühlung mit Eis und Kochsalz hinzugab, fiel auf Verdünnen mit [illegible] und Zugabe von Soda das m-Nitro-p-chlordimethylanilin aus.

$N.(CH_3)_2$ / Cl (Benzolring) liefert mit Salpetersäure $N.(CH_3)_2$ / NO_2 / Cl (Benzolring).

[1] *B.* 20. 2459. — [2] *B.* 31. 2982.

n nach HÄUSERMANN und BAUER[1] zur Lösung von 1 Mol.-Gew. uidin, dessen Darstellung aus Diphenylkalium wir bei den finden, in der 15fachen Menge Eisessig etwas mehr als in wenig Wasser gelöstes Natriumnitrit, so scheidet sich ein schlag ab, aus welchem sich durch oft wiederholtes Umkrystalli-kohol goldglänzende Nädelchen erhalten lassen.

sich auch in diesem Falle eine Mononitroverbindung gebildet, jedoch auch kleine Mengen höher schmelzender Produkte ent-t.

ugeben von Salpetersäure zu der Lösung des Amins in Eisessig ononitroverbindung nicht erhalten werden.

r Diazokörper gegen Salpetersäure und salpetrige Säure.

Amine reihen wir jetzt das Verhalten der Diazokörper gegenüber und salpetriger Säure, denn die Gewinnung der Diazokörper ıen ist doch eine der einfachsten Operationen.

ihr Verhalten meist statt zu nitrierten Amiden zu Phenolen icht aber die Methode SANDMEYERS auf diesem Wege an die iidogruppe geradezu die Nitrogruppe zu bringen.

der Entdecker der Diazokörper, wies im Verlaufe seiner Unter-er diese Körper schon nach, daſs sie beim Erwärmen mit Sal-zweifach nitrierte Phenole übergehen. Daraus erklärt sich, daſs, ıide mit überschüssiger Salpetersäure kocht, man Dinitrophenole t hat BALLO[2] diese Reaktion beobachtet und bemerkt, daſs min mit Salpetersäure von selbst erhitzt und das Endprodukt ıg Binitronaphtol ist. Er stellte jener Zeit die historisch inter-rürdige Gleichung auf:

$$H_7.NH_2 + 3NO_3H = C_{10}H_5<^{(NO_2)_2}_{OH} + NO_3NH_4 + H_2O.$$

ɔeute des Verfahrens ist speziell bei diesem Körper eine vor-

und WILD[3] versuchten dann viel später, ob bei Anwendung . Salpetersäure auf den Diazokörper sich Mononitrophenole bilden Erfolg bestätigte ihre Erwartungen. Sie führten das Anilin Art in Mononitrophenol über. Nachdem 93 g desselben in 150 nzentrierter Schwefelsäure und 2 Liter Wasser gelöst waren, r mit Eis gekühlten Lösung 69 g Natriumnitrit gegeben. Einige ırden 119 g Salpetersäure von 1,335 spez. Gew. = 63 g HNO_3 elassen, und hierauf das Ganze am Rückfluſskühler bis zum Stickstoffentwickelung erhitzt. Nach Umkehrung des Kühlers ɜ alsdann das Orthonitrophenol mit den Wasserdämpfen ab; im ɜibt das Paranitrophenol, welches durch einmaliges Umkrystalli-asser rein erhalten wird. Von beiden Isomeren erhält man etwa

987. — [2] *Z. Ch.* 1870. 51. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 17. 189.

die gleichen Mengen in vorzüglicher Ausbeute. Die Umsetzung erf
wir vom schwefelsauren Anilin ausgehen, nach den Gleichungen:

$$\begin{matrix}C_6H_5-NH_2\\ C_6H_5-NH_2\end{matrix}>H_2SO_4 + 2HNO_2 = \begin{matrix}C_6H_5-N=N\\ C_6H_5-N=N\end{matrix}>SO_4 + 4H_2O$$

und

$$\begin{matrix}C_6H_5-N=N\\ C_6H_5-N=N\end{matrix}>SO_4 + 2HNO_3 = 2C_6H_4<\begin{matrix}OH\\ NO_2\end{matrix} + N_4 + H_2SO_4.$$

Paratoluidin gab ebenfalls gute, Orthotoluidin mäfsige und Na
geringe Ausbeute. Namentlich von letzterem ist dieses bemerkens
es doch so ausgezeichnete Ausbeuten an Dinitronaphtol giebt.

DENINGER[1] nitrierte ebenfalls Amine erfolgreich mit salpetriger
wobei also wieder das Endergebnis Nitrophenole waren.

Die Ausbeuten, welche ihm zufolge sehr gute sein können, hängen
durchaus von den Versuchsbedingungen ab. Um von Anilin zu Nitroph
kommen, verfährt man am besten folgender Art: 10 g Anilin, 20 cc
lische Schwefelsäure und 80 ccm Wasser werden zusammengebracht und
15° abgekühlt. Dann setzt man ca. 300 g käufliches Natriumnitrit in
Wasser gelöst so zu, dafs das erste Drittel unter Abkühlung, der R
ziemlich rasch und, ohne zu kühlen, zufliefst. Die Lösung wird in
grofsen Gefäfse in ein kochendes Wasserbad gestellt und sofort bei
mäfsig verdünnte Schwefelsäure (50 ccm Säure und 50 ccm Wasser) so
als es die heftige Einwirkung gestattet, zugegeben. Sobald die R
vorüber, destilliert man mit Wasserdämpfen die entstandene Orthover
ab. Durch Umkrystallisieren aus Wasser oder Salzsäure gewinnt m
dem Rückstand die Paraverbindung. Ausbeute 4,7 g Ortho- und 3,3
nitrophenol.

Arbeitet man mit Körpern, deren Parastelle besetzt ist, z. B. B
oder Tolidin, so wird die Ausbeute fast eine theoretische.

$NH_2\langle\ \rangle-\langle\ \rangle NH_2$ liefert $OH\langle\ \rangle-\langle\ \rangle$ (NO_2, NO_2)

So lieferten 50 g Tolidin ca. 70 g Dinitrodikresol.

SANDMEYER[2] hat also nach seiner Methode, über die wir ausf
schon Seite 358 hörten, sogar ermöglicht, Amidogruppen aromatischer V
dungen über die Diazoverbindungen hinweg in Nitrogruppen überzuführen
Anilin, 50 g Wasser und 20 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) wurden g
und allmählich unter Kühlung 15 g Natriumnitrit, gelöst in 50 ccm
zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wurde langsam zu einer in einem
befindlichen Kupferoxydulmischung gegossen; das Ganze blieb eine
stehen, weil die Stickstoffentwickelung so lange andauerte. Durch Desti
wurden schliefslich 5 g Nitrobenzol gewonnen.

Die zu derartigen Umsetzungen nötige Kupferlösung gewinnt er so:
krystallisierter Kupfervitriol (2 Mol.) und 15 g gewöhnlicher Trauben
werden in 100 ccm Wasser durch Erhitzen gelöst und zu der siedenden
vom Feuer genommenen Flüssigkeit eine erkaltete Lösung von 20 g

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 40. 298. — [2] *B.* 20. 1494.

ser auf einmal zugesetzt. Sobald unter Umschütteln alles Kupfer ydul verwandelt ist, wird rasch abgekühlt, und die Mischung zur g des unverbrauchten Natrons bis zur neutralen oder schwach ction mit Essigsäure versetzt.

ktisches Interesse gewinnt dieses Verfahren natürlich erst, wenn es Amidokörpern, die nicht aus zugehörenden Nitrokörpern erhalten se Nitrokörper darzustellen. So z. B. läfst sich β-Nitronaphtalin aus Naphtalin gewinnen, sondern ist nur auf einem mühevollen n E. Lellmann und A. Remy[1] erhalten worden. Diese mufsten alkoholische Lösung von α-Amino-β-nitronaphtalin

NH_2, NO_2

gleichen Volum Schwefelsäure versetzen, viel überschüssiges Äthylufügen, erwärmen und dann mit Wasser fällen. Die NH_2-Gruppe in die Diazogruppe überzuführen, und diese mit Alkohol zu kochen, bekanntlich durch ein Wasserstoffatom ersetzt wird, indem der in Aldehyd übergeht. Es mufste also eine direkte Gewinnung naphtalins aus β-Naphtylamin, welches man aus β-Naphtol durch ng von Ammoniak erhält, auch bei geringer Ausbeute als die einarstellungsart erscheinen.

sich β-Naphtylamin nur bei überschüssiger Säure gut diazotieren wurde dementsprechend auch mehr als die theoretische Menge itrit genommen, ferner auf ein Molekül Kupferoxydul nur ein halbes Naphtylamin gerechnet, um durch einen Überschufs des ersteren angelnde Löslichkeit zu kompensieren.

β-Naphtylamin (7 g) wurde in die siedende Mischung von 15 g säure (spez. Gew. 1,4) und 250 g Wasser eingetragen, die Lösung gekühlt und der Brei von Naphtylaminnitrat durch Zusatz von 12 g nitrit in 40 g Wasser in eine Lösung von Diazonaphtalinnitrat über-Etwa 20 Minuten nach der Vereinigung mit dem Oxydul wurde nisch mit so viel Alkohol versetzt, bis der voluminöse Schaum verlen war, dann noch einige Stunden in der Kälte stehen gelassen und destilliert, und zwar so lange unter zeitweiser Ersetzung des abrenden Wassers, als das Wasser getrübt überging. Die aus dem t abfiltrierten Krystalle wurden zur Vertreibung von etwas zugleich em Naphtalin in einem Schälchen etwa zwei Stunden auf dem Wasserdtzt und lieferten aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert $^1/_2$ g reines eln krystallisierendes β-Nitronaphtalin.

Nitrieren aliphatischer Körper.

Das Nitrieren aliphatischer Amidokörper haben wir im Zusammenhange m der aromatischen Amidokörper bereits kennen gelernt. Daran wollen

[1] B. 19. 237.

wir als weiteren Übergang die zweite Körperklasse mit geradlinig[illegible] stoffkette schließen, deren Konstitution ebenfalls ein den aromatisch[illegible] ähnliches Verhalten erwarten läßt. Es handelt sich dabei um die [illegible] Alkohole. Sie enthalten wie die ringförmigen Phenole die Gruppe [illegible] wobei die drei Wertigkeiten des Kohlenstoffatoms direkt an ander[illegible] stoffatomen haften, wofür die einfachsten Beispiele das Phenol und [illegible] methylkarbinol sind.

C
C—OH
C

und

H_3C
H_3C—C—OH.
H_3C

Soll hier statt Nitrierung Oxydation stattfinden, so muß Zersp[illegible] Moleküls erfolgen, ein Umstand, welcher der Ausführung der Nitrie[illegible] günstig sein kann. Von diesen Betrachtungen geleitet, ließ Lieb[illegible] Haitinger[1] die Einwirkung von Salpetersäure auf den tertiären Butyl[illegible] also das Trimethylkarbinol, untersuchen.

Nachdem er den Alkohol zu der kalt gehaltenen Salpetersäu[illegible] allmählich zufließen lassen (diese Methode erwies sich als die beste), schließlich zu einer Flüssigkeit, die er mit entwässertem salpetersau[illegible] trocknete, und welche sich als Nitrobutylen erwies; die Ausbeute b[illegible] bis 10% des angewandten Alkohols. An einer anderen Stelle[2] be[illegible] er, wie man denselben Körper auch erhalten kann, wenn man Isobut[illegible] in langsamem Strome durch einen Absorptionsturm leitet, in welch[illegible] oben Salpetersäure in solcher Menge tröpfelt, daß das abfließende [illegible] grün gefärbt ist. Nitroäthylen ist aber auf diesem Wege kaum ge[illegible]

Sehr ausführliche Versuche über die direkte nitrierende Einwirk[illegible] Salpetersäure auf gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe hat Konow[illegible] angestellt. Man erhält ein kaum entwirrbares Gemisch von nitriert[illegible] dukten, so daß die Methode wenig erfreuliches ergiebt.

Von allgemeinerer Brauchbarkeit zur Gewinnung nitrierter aliph[illegible] Körper sind eigentlich nur die zwei folgenden Methoden, von den die [illegible] eine Tochter der ersten ist.

Läßt man nämlich salpetrigsaures Salz, und zwar am besten sa[illegible] saures Silber, auf halogenisierte Kohlenwasserstoffe wirken, so gehen [illegible] durch doppelte Umsetzung in Nitrokohlenwasserstoffe über, und solche [illegible] kohlenwasserstoffe lassen sich dann mit anderen aliphatischen Körpern [illegible] Kondensation zusammenschweißen, so daß auch in diese die Nitrogru[illegible] langt, was wir bereits Seite 633 kennen lernten.

Daran haben wir dann noch Methoden von geringerer Anwend[illegible] zu schließen.

Die Verwendung des salpetrigsauren Silbers rührt von V. Meyer [illegible] Die wenigen vor Auffindung seiner Methode dargestellten aliphatisch[illegible] körper finden sich auf den ersten Seiten seiner Mitteilungen zusammeng[illegible]

[1] *Ann.* 193. 368. — [2] *M. Ch.* 2. 286. — [3] *B.* 27. R. 468.
[4] *Ann.* 171. 18.

›arstellung des Silbernitrits erfolgt nach ihm zweckmäfsig so: kon-
Lösungen von Silbernitrat (2400 g) und Kaliumnitrit (1500 g)
ıwarm miteinander gemischt und erkalten gelassen. Der Nieder-
Silbernitrit ist dann leicht und schnell auswaschbar. Die Dar-
›s Nitroäthans führt er in folgender Weise aus:

g so dargestelltes Silbernitrit wurden in einen geräumigen Rund-
›racht, der mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen war.
t der einen Durchbohrung ist er mit einem grofsen und weiten
gerichteten Kühler verbunden; durch die andere geht der Scheide-
relcher zur Aufnahme des Jodäthyls dient. Silber und Jod können
ı Versuchen nicht durch billigere Materialien ersetzt werden. Bei
ag von Bleinitrit gelang die Reaktion nicht. Bromäthyl, Chlor-
, Äthylenbromid wirken auch beim Kochen nicht auf Silber-

wurden nun 1700 g Jodäthyl allmählich zum Silbernitrit fliefsen
und zwar ganz ohne den Kolben zu bewegen, was für die allmäh-
chdringung des Nitrits sehr zweckmäfsig ist. Das Jodür wurde ohne
Kühlung in solchen Intervallen zugelassen, dafs die Flüssigkeit fort-
lebhaft kochte, aber doch nicht zu rasch, um ein Übersteigen zu
ı. Schliefslich wird noch einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Bei
t des Verfahrens bleibt die lästige Bildung von kompakten Klumpen
it aus, und ist ein Vermischen des Nitrits mit Sand, welches die
winnung des Silbers so aufserordentlich erschwert (da der Sand beim
n des Jodsilbers mit Soda ein Überschäumen durch Kohlensäure-
ung fast unvermeidlich macht), alsdann ganz überflüssig. Durch
rte Destillation wurde das Nitroäthan erhalten. Man erhält fast bei
rsuchen 50 % der theoretischen Menge Nitroäthan, und es scheint,
der Reaktion nahezu gleiche Mengen von Äthylnitrit und Nitroäthan
. Während mit Äthyljodid sich also die Umsetzung vollzog, ver-
beim Allyljodid, Methylenjodid und ähnlichen Verbindungen. Es
n stickstoffhaltige Öle, die nicht zu reinigen möglich schien. 20 Jahre
nd dann Meyer, dafs solche Öle auf Zusatz von Natriumäthylat
ıals nicht versucht wurde) die Natriumverbindung des Nitrokohlen-
ffs sofort in reinem Zustande liefern, und führte die experimentelle
Intersuchung zusammen mit Askenasy[1] aus. Jodallyl ward mit dem
dreifachen Volum Äther verdünnt und dann mit Silbernitrit um-
Die fast farblose Lösung des Reaktionsproduktes wurde abfiltriert
Rückstand mit Äther extrahiert. Nach sechs Stunden hatte sich
ein wenig Silbersalz abgeschieden. Dem Filtrat von diesem wurde
›elte Volumen absoluten Alkohols zugefügt und diese Lösung nun
lut alkoholischem Natriumäthylat gefüllt. Nachdem der Niederschlag
platten getrocknet ist, kommt man von ihm zum Nitropropylen z. B.,
an ihn in Wasser löst, dieses mit der berechneten Menge verdünnter
säure versetzt und nunmehr ausäthert.

ıbisch[2] hat auf Veranlassung Kolbes salpetrigsaures Kalium auf
ressigsaures Kalium wirken lassen. 3 Teile des ersteren wurden auf

---

25. 1701. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 8. 316.

1 Teil des letzteren verwandt. Die Konzentration der Lösungen sch[...]
Einwirkung auf die Ausbeute zu sein. Des starken Schäumens hal[...]
man aber besser verdünnte Lösungen. Bei Anwendung von 100 g[...]
chloressigsäure bekommt man etwa die Hälfte, bei Verarbeitung [...]
Mengen nur etwa ein Drittel der theoretischen Ausbeute an „Nit[...]
Die sehr unbeständige Nitroessigsäure geht nämlich sofort in, wie w[...]
sagen, Nitromethan über, indem sich folgende Umsetzungsgleichungen v[...]

$$CH_2Cl{-}COOK + KNO_2 = CH_2{<}^{NO_2}_{COOK} + KCl$$

und

$$CH_2{<}^{NO_2}_{COOK} + H_2O = CH_3.NO_2 + HKCO_3,$$

sich also neben Nitromethan Kaliumbikarbonat bildet.

Die Darstellung von zweifach nitrierten Kohlenwasserstoffen d[...]
phatischen Reihe ist nur auf Umwegen möglich.

Meyer und Locher erhielten beispielsweise durch Einwirkung v[...]
petriger Säure auf sekundäres Nitropropan das Propyl-Pseudonitrol

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}C{<}^{NO_2}_{H} + HONO = H_2O + \frac{CH_3}{CH_3}{>}C{<}^{NO}_{NO_2},$$

und dieses geht bei der Oxydation mit Chromsäure in Dinitroprop[...]

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}C{<}^{NO}_{NO_2} + O = \frac{CH_3}{CH_3}{>}C{<}^{NO_2}_{NO_2}.$$

Forcrand[1] will aus bromessigsaurem Äthyl und Silbernitrit [...]
saures Äthyl gewonnen haben. Die Flüssigkeit ist nach ihm so [...]
dafs er sie nicht in reinem Zustande zu erhalten vermochte, doch [...]
Scholl[2] gezeigt, dafs der Nitroester sich hierbei gar nicht bildet.

Von weiteren indirekten Methoden mögen noch angeführt sein:

Bewad[3] hat gefunden, dafs die Einwirkung von Zinkalkylen [...]
fache Brom- und Chlornitroverbindungen zur Synthese weiterer N[...]
paraffine brauchbar ist. Ihm lieferten sekundäres Bromnitroprop[...]
Zinkmethyl z. B. tertiäres Nitropropan. Der Verlauf der Reaktion [...]
durchaus nicht glatt, aber man gelangt doch mit Sicherheit zu [...]
wünschten Körpern.

Auf dem merkwürdigen Wege der Einwirkung von konzentrie[...]
petersäure auf Tribromanilin kam Losanitsch[4] zu einem Spaltungs[...]
welches sich als Dibromdinitromethan $\frac{Br}{Br}{>}C{<}^{NO_2}_{NO_2}$ erwies.

Dafs salpetrige Säure auch die Entstehung nitrierter aliphatisch[...]
dukte veranlassen kann, hat Biltz[5] beobachtet. Er kam vom Dijod[...]
zum Nitrotrijodäthylen, als er durch eine ätherische Lösung von Dijod[...]
während fünf Stunden einen nicht zu heftigen Strom salpetriger Säure [...]
die aus Salpetersäure und Arsentrioxyd gewonnen ward, wobei der v[...]
Äther von Zeit zu Zeit ersetzt wurde. Bald nach Beginn des E[...]

[1] *Cr.* 88. 974. — [2] *Ch. Z.* 1900. 650. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 48. 345.
[4] *B.* 16. 2731. — [5] *B.* 30. 1209.

ösung durch ausgeschiedenes Jod dunkel und erwärmte sich. Reaktion wurde der Äther auf dem Wasserbad verdunstet; aune Krystalle, zwischen denen deutlich dunkle Jodkrystalle en. Das Jod wurde durch Waschen mit schwefliger Säure s Präparat aus Chloroform, dem etwas Ligroin zugesetzt rt. Seine Analyse ergab, dafs Nitrojodäthylen $CJ_2 \ldots CJNO_2$ r Bildung ist eine Molekel Dijodacetylen zerfallen und hat ein Aufbau der neuen Substanz geliefert; aufserdem hat sich angelagert. Auf Grund dieser Überlegung wurde versucht, urch zu erhöhen, dafs während des Einleitens von salpetriger Jodlösung zur Lösung gesetzt wurde. Der Erfolg war der 5 g Dijodacetylen wurden unter Zugabe von 2,5 g Jod örpers erhalten.

ienden Kapitel finden wir Angaben über:

Seite

'ches über Nitrierung des 747. 756
" " " . 719. 720. 730. 763. 766 770. 777. 779
thol (Oxydation statt Nitrierung) 726
hrliches über Nitrierung des 743
" " " " 735
" " " " 738
aus Chlordinitrobenzol 740
" Pikrinsäure 740
Nitrobenzanilid 776
aus Anisaldehyd 745
s Benzidin 761
Benzol 731. 732
us Chrysazin 742
ochinon aus Diacetylhydrochinon 755
in aus Tribromanilin 788
in aus Dimethylanilin 780
s Diphenyl 741
n aus Diphenyläthen (durch Addition von NO_2-Gruppen) . . 729
aus Diacetylhydrochinon 728
s Karbazol 730
olidin 784
ldin aus Naphtochinaldin 756
Naphtylamin 783
säure aus Naphtylamintrisulfosäure 775
n aus Phenolphtalein 738
Nitropropan 788
yren in ätherischer Lösung 758
e aus Nitroterephtalsäure 758
s Thiophen 729
in aus Diacetyltoluylendiamin 776
re aus Xylolsulfosäure 739
s, Diazotieren, Oxydieren u. s. w. in schwefelsaurer Lösung
overbindungen 744
liches über Nitrierung des 732. 785
. . . . 719. 763. 766. 770. 777. 779
oesäure aus Acetamidobenzoesäure 775
Acettoluid 730
s Acetylpyrrol 728
äthyl 787
bscheidung des aus seiner Lösung 724
us Alizarinblau 743
hyd aus Amidobenzylidenanilin 778

Nitroamidonikotinsäure aus Amidonikotinsäure
Nitroamidosalicylsäure aus Amidosalicylsäure
Nitroanisaldehyd aus Anisaldehyd
Nitroanisidin aus Benzylidenanisidin
Nitroanissäure aus Anethol
Nitroanthrapurpurin aus Benzoylanthrapurpurin
Nitrobenzoesäure aus Benzoesäure
Nitrobenzidin aus Benzidin
Nitrobenzol aus Benzol und aus Anilin
Nitrobrenzkatechin aus Brenzkatechin
Nitrobromdimethylanilin aus Bromdimethylanilin
Nitrobutylen aus tertiärem Butylalkohol
Nitrochlorbenzaldehyd aus Chlorbenzaldehyd
Nitrochlorbenzoesäure aus Chlorbenzoesäure
Nitrochlorbenzolsulfosäure aus Chlorbenzol
Nitrochlordimethylanilin aus Chlordimethylanilin
Nitrochlortoluolsulfosäure aus Chlortoluol
Nitrodichlorbenzaldehyd aus Dichlorbenzaldehyd
Nitrodimethylamidobenzaldehyd aus Dimethylamidobenzaldehyd
Nitrodimethylamin aus Dimethylaminnitrat
Nitrodimethylanilin aus Dimethylanilin
„ „ *Nitrosodimethylanilin*
Nitrodiphenyltoluidin aus Diphenyltoluidin
Nitroeugenol aus Eugenol in ätherischer Lösung
Nitroflavopurpurin aus Benzoylflavopurpurin
Nitroguanidin aus Guanidin
Nitrokresol aus Kresol
Nitromethan aus Chloressigsäure
Nitromethylnaphtalin aus Methylnaphtalin
Nitronaphtalinsulfosäuren aus Naphtalinsulfosäuren
Nitronaphtalinsulfosäurechlorid aus Naphtalinsulfochlorid
Nitronaphtylamin aus Naphtylamin
Nitronaphtylaminsulfosäure aus Naphtylaminsulfosäure
Nitrooxyazobenzolsulfosäure aus Oxyazobenzolsulfosäure
Nitrooxybenzaldehyd, Ausführliches über Gewinnung des
Nitrooxybenzoesäure aus Oxybenzoesäure
Nitrooxindol aus Oxindol
Nitrophenanthren aus Phenanthren
Nitrophenol aus Benzolsulfosäurephenylester
„ „ *Phenol (durch verd. HNO_3)*
Nitropiperidin aus Piperidinnitrat
Nitropropan aus Bromnitropropan
Nitropropylen aus Allyljodid
Nitropyrogalloltriäthyläther aus Gallussäuretriäthylester
Nitrosalicylaldehyd, Ausführliches über Gewinnung des
Nitrosalicylsäure aus Salicylsäure
Nitrosulfosalicylsäure aus Sulfosalicylsäure
Nitroterephtalsäure aus Terephtalsäure
Nitrotetramethyldiamidotoluol aus Tetramethyldiamidotoluol
Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan aus salpetersaurem Tetr
triphenylmethan
Nitrotetramidoditolylmethan aus Tetramidoditolylmethan
Nitrotoluidin aus Toluidin
Nitrotoluol aus Toluol
Nitrotoluylsäure aus Cymol
Nitrotolylessigsäure aus Tolylessigsäure
Nitrotrijodäthylen aus Dijodacetylen
Nitrourethan aus Urethan
Nitroxylol aus Xylol
Pentanitrophenyläther aus Tetranitrophenyläther
Phenol, Ausführliches über Nitrierung des

Seite
us Diazobenzol 763
Phenol 718. 753
sführliches über Nitrierung der 757
htalein aus Phenolphtalein 738
Iusführliches über Nitrierung der 737
tol aus Azoxybenzol 743
d aus Nitrobenzanilid 776
min aus Acetdiphenylamin (durch verd. HNO_3) 730
us Dinitronaphtol 727. 741

Oxydieren.

lationsmittel haben etwa folgende Substanzen Verwendung

ulfat, Amylnitrit, Arsensäure, Azobenzol,
anat, Bariumsuperoxyd, Bleinitrat, Bleioxyd, Bleisuperoxyd,
Brom, Bromsäure,
l, Chlorjod, Chlorkalk, Chlorsäure, Chromsäure, Chromylchlorid,
senchlorid, Eisenoxydhydrat, Eisenoxydsulfat,

Kaliumferricyanid, Kaliumhydroxyd (schmelzendes), Kalium-
nmanganat, Kaliumperchlorat, Kaliumperkarbonat, Kaliumper-
aliumpersulfat, Kaliumpyrochromat, Kupferacetat, Kupferchlorid,
; (alkalische), Kupferoxyd, Kupfersulfat,
erstoff),
yd,
omit, Natriumhypochlorit, Natriumnitrit, Natriumpyrochromat,
roxyd, Natronkalk, Nitrobenzol,

latinierter Asbest, Platinmohr, Platinschwarz),
at, Quecksilberchlorid, Quecksilbernitrat, Quecksilberoxyd,
alpetrige Säure, Schwefelsäure, Silberacetat, Silbernitrat, Silber-
ulfat, Stickstofftetroxyd, Sulfomonopersäure,
roxyd,
at, Zinnchlorid,

n durch Umlagerung.

Anwendung von Lösungsmitteln.

der Lösungsmittel für zu oxydierende Substanzen ist dadurch
s sie ihrerseits gegenüber den Oxydationsmitteln beständig sein
i meisten Fällen sollen sie sich auch mit ihnen mischen bezw
sen, wodurch Kohlenwasserstoffe und ähnliches nur in be-
fse Anwendung finden können.

Der gröſste Teil der Oxydationen wird daher in wässeriger
durchgeführt. Sehr viel Verwendung findet aber auch der Eisessig,
seinerseits sehr widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel ist. Essigsäure
weder von Salpetersäure noch Chromsäure, noch Braunstein und Schw
angegriffen; auch gegen Jodsäure und Überjodsäure[1] scheint sie bes
sein. Danach wird sie also den meisten hier in Betracht kommend
dationsmitteln widerstehen. Kaliumpermanganat oxydiert sie all
Kohlensäure und Wasser und nach LOSSEN[2] in Gegenwart von
oxalsaurem Kalium. Weiter kommen auch gelegentlich Äther, Alkohol
als Lösungsmittel in Betracht (siehe auch Seite 135).

Allgemeines über Oxydationswirkungen.

Auch für Oxydationen giebt es Überträger, wenn sie auch im
torium bisher lange nicht die Wichtigkeit der Halogenüberträger
haben. Altbekannt ist die Wirkung des feinverteilten Platins bei Oxy
mit Luft, bei welcher sich auch manche Salzlösungen bewähren. We
man bei Oxydationen mit Nitrokörpern, wobei namentlich Nitrobenz
tracht kommt, Eisenchlorür zu. Von ganz besonderem Interesse
daſs es in Gegenwart von Quecksilber gelingt, Naphtalin mittels
säure in Phtalsäure überzuführen. Da diese vor wenigen Jahren
Oxydationsmöglichkeit in Deutschland die Grundlage für die technis
stellung des künstlichen Indigos infolge Verbilligung der Phtalsäure
ist, haben Sauerstoffüberträger hierdurch plötzlich ein sehr erhöhtes
erlangt.

Zur Überführung mancher Körperklassen in bestimmte Deriv
einzelne Oxydationsmittel besonders brauchbar, zumal, wenn es sich
handelt, die Oxydation nicht zu weit zu treiben. So oxydiert man
Alkohole zu Aldehyden, wenn man keine besonderen Schutzmittel a
will, noch am besten mittels wässeriger Chromsäurelösung, da nach Pr
das Gemisch von Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure zu heftig
indem es zur Entstehung von Säure und Säureester aus dem Alkoh
dem Aldehyd Veranlassung giebt.

Aber gerade auf dem Gebiete der Oxydation zu Aldehyden
die letzten Jahre auſserordentliche Erfolge erzielt, einmal, indem m
im Braunstein ein Mittel zur direkten Gewinnung aromatischer Aldeh
den entsprechenden Kohlenwasserstoffen auffand, und zweitens, ind
dem Oxydationsgemisch Substanzen zusetzt, die den Aldehyd im Ents
momente binden, und so der Weiteroxydation entziehen. Wir werde
daſs dieses in Form von Benzylidenverbindungen oder Acetaten u.
folgt, worüber wir näheres namentlich bei den Oxydationen mit Ch
und Kupferchlorid finden.[4]

---

[1] GMELIN. *Handbuch* 4. Aufl. 1. 625. — [2] *Ann.* 148. 144. — [3] *B.* 1.
[4] Wir wollen nicht unterlassen, hier auch auf eine neue Allgemeine
Isolierung von Aldehyden hinzuweisen. Wir werden nämlich in diesem K
häufig der Darstellung von Aldehyden und ihrer Abscheidung namentlich
ihrer Bisulfitverbindungen begegnen. Neuerdings ist nun folgende weiter
dungsmethode für dieselben hinzugekommen, die dadurch von besonderem

ıicht nur die Aldehydgruppe bedarf eines solchen Schutzes, sondern Temperaturen ist schliefslich auch die Hydroxylgruppe schutz- Dieses gilt besonders in dem Falle, wo Anthracenabkömmlinge ıdeln mit Schwefelsäure bei hoher Temperatur hydroxyliert werden. rt sich nun als Schutz der Zusatz von Borsäure, indem sie sich statu nascendi vorhandenen Hydroxylgruppen verestert, welche t bei der hohen Temperatur in Gegenwart der Schwefelsäure so ind, dafs Verkohlung nicht eintritt.

ie Oxydation der Homologen des Benzols gilt, dafs alle diese mit nur einer Seitenkette schliefslich in Benzoesäure übergehen. ere Seitenketten vorhanden, so kann man eine nach der anderen wobei zuerst die längere Seitenkette der Oxydationswirkung ver- olchen Fällen pflegt man Salpetersäure, die mit 3—4 Teilen Wasser ıt, zu benutzen, obgleich hierbei die Bildung von ein wenig Nitro- t zu vermeiden ist, denn mit Chromsäure gelingt z. B. eine der- dation bei Orthokörpern überhaupt nicht.

lgruppen, welche sich zu Halogenatomen in der Orthostellung am befinden, sollen von sauren Oxydationsmitteln[1] nur sehr schwer

—

ı manchen Mängeln, an denen die Abscheidung mittels Bisulfit leidet,

s Aldehyde, z. B. die der Terpenreihe, sind nämlich empfindlich gegen auch gegen Bisulfit, andere wieder, z. B. Zimtaldehyd, Citral, Citronellal, ter gewissen Bedingungen das Molekül des Bisulfits und bilden Hydro- erivate, aus denen die Aldehyde nicht wieder regeneriert werden können. 'erfahren (*D. R.-P.* 124229 [1901]) gestattet nun die Vermeidung jeder alkalischen Reaktion. Es besteht darin, dafs man zunächst das aldehyd- ıenge mit einem Erdalkalisalz einer aromatischen Amidokarbon- oder m besten in wässeriger Lösung innig mischt. Die Verbindung des Alde- ım Salze ist schwer löslich und fällt fast vollständig aus.

lenzaldehyd sich mit naphtionsaurem Natrium $C_{10}H_6<\begin{matrix}NH_2 & (\alpha_1)\\ SO_3Na & (\alpha_2)\end{matrix}$ verbindet, ser Verbindung wieder abgespalten werden kann, ist bereits von Erdmann 325) mitgeteilt worden, aber die Verbindung ist ziemlich wasserlöslich, gen liegt es mit seiner Verbindung mit dem naphtionsauren Barium $N.C_{10}H_6—SO_3)_2Ba$. Dazu kommt, dafs man den Aldehyd aus der Ver- t dem Salz meist durch einfache Dampfdestillation ohne vorherigen tz wieder gewinnen kann.

man z. B. 1000 Teile einer Lösung von Benzaldehyd in Toluol mit einer 10prozentigen Lösung von naphtionsaurem Barium mehrere Stunden ıst sich der gesamte Benzaldehyd in Verbindung mit dem Salz als nahezu tallmasse ab. Sie wird durch Filtrieren vom Toluol und der Mutterlauge ıd kann nach gutem Auswaschen direkt der Dampfdestillation unterworfen bei der Benzaldehyd in reinem Zustande übergeht.

man 100 Teile Cuminöl mit 1500 Teilen einer 10prozentigen Lösung von rem Calcium, so scheidet sich seine Verbindung mit dem Cuminaldehyd gelben Krystallen aus.

man 100 Teile Cassiaöl mit 1800 Teilen einer 10prozentigen Lösung von ım Barium, so scheidet sich das Kondensationsprodukt des Zimtaldehyds Salze als weifsgelber Krystallbrei aus.

man 100 Teile einer Mischung von Phenol und Salicylaldehyd mit 1000 Teilen zentigen Lösung von naphtionsaurem Barium mehrere Stunden gut durch- hat sich auch hier das Kondensationsprodukt abgeschieden. Durch Filtrieren ıge und dem Phenol getrennt, destilliert nach Zusatz der nötigen Menge Schwefelsäure aus ihm im Dampfstrom reiner Salicylaldehyd ab.

t. 3778.

und langsam angegriffen werden, wie denn überhaupt Haloge
dation von am gleichen Ringe befindlichen Methyl erschweren,
Methyl schützende Kraft wächst mit der Anzahl der Haloge

Substituierte Benzoesäuren und die ihnen entsprechende
des Naphtalins u. s. w. kann man einmal durch Substitution
und der ihr entsprechenden Säuren erhalten, andererseits ist
barer Weg zu ihrer Darstellung die Oxydation von substitui
des Benzols u. s. w., die vielleicht hinsichtlich der Stellungs
sie die Substituenten enthalten, besondere Vorteile bieten.
p-Nitrobenzoesäure durch Oxydation von p-Nitrotoluol, p-Nit
ähnlichen Derivaten erhalten. Dabei hat sich denn ergeben
m- und p-Derivate am besten mit dem Chromsäuregemisch,
mit verdünnter Salpetersäure oder Kaliumpermanganat oxydi

Sind amidierte Körper zu oxydieren, ohne daſs die Ami
angegriffen werden soll, so ist sie auf irgend eine Weise ge
wirkung zu schützen. Dieser Schutz wird zumeist noch durch A
aber, wie wir auf Seite 218 uns ausdrückten, ist dieses g
nicht viel mehr als ein Herumtappen. So werden wir sehen,
Oxydation der Tolylamidoessigsäure des Tolylglycins $C_6H_4<$
zur Phenylglycinkarbonsäure $C_6H_4<^{COOH}_{NH-CH_2-COOH}$, die w
ten Überführbarkeit in Indigo von so groſser Wichtigkeit ge
das Acylieren wenig bewährt, während in ihrer Nitrosoverbin

$$C_6H_4<^{CH_3}_{N(NO)-CH_2-COOH}$$

sich das Methyl leicht zur Karboxylgruppe oxydieren läſst,
daſs dieses geschieht, ohne daſs gleichzeitig die Nitrosogru
was gewiſs noch ganz besonders merkwürdig ist.

Ist die anfangs durch die Oxydation entstehende Sub
oxydation leicht zerstörbar, so überschichtet man auch die wi
einem passend gewählten Ausschüttelungsmittel, und entzieh
Zusatz des Oxydationsmittels den entstandenen Körper
der weiteren Einwirkung. In solchen Fällen kann auch
um die Temperatur niedrig zu erhalten, von groſsem Nu

Ist der oxydierte Körper mit Wasserdampf flüchtig,
während der Zugabe des Oxydationsmittels durch die F

In manchen Fällen ist der geistvolle Ersatz einer
andere an ihrer Stelle benutzte Umsetzung selbst der
Ausführung vorzuziehen, wofür wir ein Beispiel in der
auf Glycerinblei weiterhin finden. Ganz besonders m
wenn die Oxydation überhaupt nicht zum Ziele führen v
auffallenderweise nicht, den o-Nitrohippuraldehyd
zur o-Nitrohippursäure $CH_2<^{NH\ CO.C_6H_4.NO_2}_{COOH}$ zu

[1] B. 27. 3094.

lahin unbekannten Verbindung leicht, als er Glykokoll nach
BAUMANNschen Methode nitrobenzoylierte.

$$H + C_6H_4.NO_2.COCl = CH_2<^{NH-CO.C_6H_4.NO_2}_{COOH} + HCl.$$

abweichenden Resultaten die Anwendung verschiedener Oxy-
f das gleiche Ausgangsmaterial führen kann, ersehen wir aus
uns zugleich zeigt, wie wichtig es ist, richtige Oxydationsmittel
ren Herausfinden allerdings oft einem glücklichen Zufall zu
Wir haben oben angenommen, daſs in den Homologen des
thylgruppe gleich zur Karboxylgruppe oxydiert werden soll.
it doch aber nichts im Wege, daſs der Prozeſs nur bis zum
lehyd führt, Toluol also z. B. zu Benzaldehyd

$$C_6H_5-CH_3 + O_2 = C_6H_5-CHO + H_2O$$

esäure oxydiert wird

$$C_6H_5-CH_3 + O_3 = C_6H_5-COOH + H_2O.$$

imszwecke gelingt dieses seit 1881 mit Hilfe des Chromyl-
em aber vor kurzem gefunden wurde, daſs diese Oxydation
aunstein (siehe bei diesem) und Schwefelsäure ausführbar ist,
ol auf diesem Wege zu o-Nitrobenzaldehyd oxydiert, der da-
zugänglich geworden ist, daſs von ihm ausgehend in Frank-
etische Indigo dargestellt wird. Wieder sehen wir, wie gerade
se anregend und befruchtend auf das Studium der Oxydations-
ewirkt hat.
at wohl zuerst einige direkte Versuche über die verschiedene
xydationsmitteln anstellen lassen. So lieſs er durch REICHARDT
verschiedener Mittel auf lösliche Stärke prüfen. Kalium-
neutraler, alkalischer, saurer Lösung, ferner Chromsäure
ergisch ein, geben jedoch nur unerquickliche braune Produkte.
Erfolg gab die Verwendung von Chlor und Kupferlösung.
durch Erwärmen der Stärkelösung mit Brom und nachherige
t Silberoxyd Dextronsäure erhalten werden, und verdünnte
eferte in der Wärme Kohlensäure und Oxalsäure; rauchende
Mononitrostärke.
n ist bekannt, daſs Metaxylol

CH₃ (Benzolring) CH₃

Salpetersäure nicht angegriffen, dagegen vom Chromsäure-
htalsäure

COOH (Benzolring) COOH

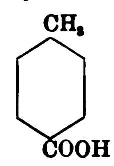
).

oxydiert wird, während Paraxylol

CH_3

CH_3

von ersterem Reagens in Paratoluylsäure



und durch letzteres in Terephtalsäure

COOH

COOH

umgewandelt wird.

REISSERT[1] kam durch Kondensation von Oxalsäureäthy
tuol mittels Natrium zur o-Nitrophenylbrenztraubensäure

$-CH_2-CO-COOH$
$-NO_2$

Als er sie a) mit Kaliumpermanganat in saurer sowohl wi
behandelte, bekam er als Oxydationsprodukte gleichzeitig
und o-Nitrobenzoesäure, also $C_6H_4<^{CHO}_{NO_2}$ und $C_6H_4<^{CO}_{NC}$
lung mit dem Chromsäuregemisch lieferte wiederum o-Nitr
dem aber o-Nitrophenylessigsäure $C_6H_4<^{CH_2-COOH}_{NO_2}$;
Wasserstoffsuperoxyd zur in überschüssigem Alkali gelöste
als einziges Oxydationsprodukt o-Nitrophenylessigsäure,
Ausbeute 92 % der Theorie beträgt, ist das jetzt die b
dieser Säure (siehe die spezielle Ausführung beim
d) die Einwirkung alkalischer Bromlösung führte zu kein
sondern ergab 50 % Ausbeute vom o-Nitrobenzylide
e) die Einwirkung von Chlorkalk lieferte in schlechter
welcher wahrscheinlich o-Dinitrodibenzylketon ist. I
Eigenschaft von Nitrotoluolderivaten, durch Oxydati
diert zu werden, sondern dabei zugleich zu Doppelmole
worüber wir näheres bei der Oxydation mit Natriumhy

[1] *B.* 30. 1036.

ASCH und WEILER[1] fanden, daſs die Oydation des reinen Isodurols
(1)
(2)
(3) mit verdünnter Salpetersäure nur äuſserst schwierig vor sich
(5)
schlieſslich hauptsächlich Nitroderivate und mehrbasische Säuren
r höchst geringen Mengen einbasischer entstehen. Sie suchten daher
dere Verfahren zum Ziele zu gelangen. a) Durch langsames Ein-
iner Eisessiglösung von Isodurol (1 g zu 20 ccm) in eine warme
von Chromsäure (1,5 g zu 40 ccm Eisessig = theoretische Menge)
ich Oxydation ein; doch wurde hierbei ein Teil des Kohlenwasser-
ig verbrannt und der Rest überhaupt nicht oxydiert. b) Durch ein-
rhitzen von Isodurol mit der theoretischen Menge einer sehr ver-
alkalischen Kaliumpermanganatlösung (1 : 120) auf dem Wasserbade
ch neben ganz geringen Mengen von einbasischen Säuren wesentlich
e gebildet. c) Durch Salpetersäure 1 : 6 Wasser wurde das Iso-
aupt nicht mehr angegriffen, auch nicht nach sehr langem Kochen
unden). d) Durch Erhitzen einer Lösung von 1 g Isodurol, 5 oder
lpetersäure in 30 ccm Eisessig erhielten sie neben etwas unan-
Kohlenwasserstoff ein gelbes Öl, das in Wasser untersank, sich
alilauge löste und einen höcht widerlichen, isonitrilartigen Geruch
Eine Oxydation des Isodurols mit sehr verdünnter Salpetersäure
molzenen Rohr führte endlich zum Ziel. 1 g Isodurol mit 5 ccm
ter Salpetersäure und 15 ccm Wasser 12 Stunden auf 150° erhitzt
ichst ausschlieſslich Nitrosäure; allein bei Vornahme der Oxydation
geringeren, wie auch stärker verdünnten Säuremengen bei etwas
Temperaturen gewannen sie befriedigende Ausbeuten von ein- und
nen Säuren, und zwar gleichzeitig drei isomere Trimethylbenzoesäuren
isomere Dimethylphtalsäuren.

IIEDEBERG und HARNACK[2] teilen mit, daſs ihre Versuche, Cholin
ampermanganat oder Chromsäure zu oxydieren, negativ ausfielen,
es ihnen bei Anwendung von konzentrierter Salpersäure leicht gelang,
skarin überzuführen.

it Wunder kann es nehmen, daſs die Einwirkung von Oxydations-
uf das Anilin besonders gut untersucht ist. Hatte doch die Oxy-
s Rohanilins, d. h. des toluidinhaltigen Anilins, im Jahre 1859 zum
geführt und damit der Anilinfarbenindustrie kurz nach ihrer Begründung
n Ruf verschafft, daſs sie Farben zu liefern vermöge, welche alles
bekannte an Schönheit überträfen.

in liefert mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure neben Ammoniak
g Chinon, welches letztere mit dem Chromsäuregemisch quantitativ
zu erhalten ist. Kaliumpermanganat oxydiert es in alkalischer
zu Azobenzol, Ammoniak und Oxalsäure, in saurer Lösung zu
warz und letzteres geht bei energischer Oxydation in Chinon über;
ler Lösung entsteht auſser Azobenzol Nitrobenzol. Durch Behand-
Chlorkalk bei Siedetemperatur liefert es ebenfalls Nitrobenzol. Freie

27. 3443. — [2] *A. Pth.* 6. 101.

unterchlorige Säure führt aber zu p-Amidophenol. Wasserstoffsupe
diert es in Anwesenheit von schwachen Säuren zu Ammoniak und
benzochinonanilid, in Gegenwart starker Säuren entsteht wahrsch
Indulinkörper. Zu einem ähnlichen Körper führt wohl auch die
mit Quecksilberoxyd. Oxydiert man aber mit Mercurinitrat, so erf
stoffentwickelung, indem bei dieser Art der Oxydation entstehendes
dioxyd diazotierend wirkt, wodurch weiter das Auftreten von P
dieser Reaktion verständlich wird. Den gröfsten Teil dieser Reakti
BAMBERGER[1] im Jahre 1898 in theoretischer Beziehung völlig aufg

Ammoniumpersulfat.

Das überschwefelsaure Ammonium $S_2O_8(NH_4)_2$, welches durch
lyse von schwefelsaurem Ammonium erhalten wird, bildet in Wa
lösliche Krystalle. Die wässerige Lösung zeigt starke Oxydations
von zum Teil ganz besonderer Art. Näheres darüber siehe bei d
monopersäure.

BECK[2] oxydiert z. B. o-Nitrotuol-p-sulfosäure $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO_2\\SO_3H\end{cases}$ mittel
niumpersulfat zu o-Nitro-p-sulfobenzoesäure $C_6H_3\begin{cases}COOH\\NO_2\\SO_3H\end{cases}$.

Er vermischt dazu 3 kg rohe Nitrotoluolsulfosäure, die durch
von 1 Teil o-Nitrotoluol mit 2 Teilen Schwefelsäure von 40°/₀
gehalt bei Temperaturen über 100° dargestellt ist, mit 8 Liter Wa
5 kg Ammoniumpersulfat und erwärmt auf dem Dampfbad, bis
Ammoniumpersulfat zu Ammoniumsulfat regeneriert ist, was
10 Stunden eintritt. Man erkennt das Verschwinden des aktiven
daran, dafs man eine kalte, mit Salzsäure angesäuerte Probe der L
Jodkaliumstärkepapier prüft, welches nicht gebläut werden darf.
Lösung krystallisiert hernach beim Erkalten die Nitrosulfobenzoesäu

Auch 10 kg symmetrische m-Dioxybenzoesäure[3] sollen z. B. in 20
zentrierter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und bei gewöhnlicher Te
langsam mit 15 kg Ammoniumpersulfat versetzt werden. Eine Tempera
rung über 50° ist möglichst zu vermeiden. Nach beendigtem Eintragen
Schmelze etwa 12 Stunden weiter gerührt, sie hat alsdann eine b
Farbe angenommen. Durch Eingiefsen der Reaktionsmasse in 10
kaltes Wasser wird der Farbstoff in gelben Flocken abgeschieden
abfiltriert und gewaschen werden.

Bei der Besprechung der Oxydation mit Bleisuperoxyd (siehe
fahren wir näheres über die Verhältnisse bei der Oxydation von
bezw. Amidooxyanthrachinondisulfosäuren zu Polyoxyanthrachinondis
unter Verlust der Amidogruppe. Ein hierzu geeignetes Oxydations
aufser dem Bleisuperoxyd das Ammoniumpersulfat, welches in folgen
Verwendung findet.

---

[1] *B.* 31. 1525. — [2] *D. R.-P.* 80165. — [3] *D. R.-P.* 85390.

gelinde angewärmten angesäuerten Lösung der Diamidodisulfo-
äure[1] $C_{14}H_2O_2.(OH)_2.(NH_2)_2.(SO_3H)_2$ wird die berechnete Menge
ersulfat, gelöst in wenig Wasser, zugefügt. Trägt man dafür
die Temperatur der Lösung zwischen 40 und 60° gehalten wird,
kurzer Zeit die Oxydation beendigt und die anfangs intensiv rote
r Lösung in eine gelborange übergegangen. Aus der Lösung
nn Chlorkalium oder Kochsalz das saure Salz der Tetraoxy-
ndisulfosäure $C_{14}H_2O_2.(OH)_4.(SO_3H)_2$.

Amylnitrit.

nschlufs an die Beobachtung von Claisen und Stock, dafs
nylessigester durch Erwärmen mit Amylnitrit zum grofsen Teil
nzoylameisensäureester nach der Gleichung

$$H).COOC_2H_5 + C_5H_{11}ONO = C_6H_5.CO.COOC_2H_5 + C_5H_{11}OH + N_2O$$

läfst, versuchte Manasse,[2] ob Amylnitrit nicht ein Mittel wäre,
ein aus Nitrosoketonen α-Diketone von der Formel R—CO—CO—R
n. In der That ging Nitrosoäthylphenylketon beim Erwärmen mit
Mol. Amylnitrit unter Entwickelung von Stickoxydul und Ersatz der
gruppe durch Sauerstoff in das Benzoylacetyl über, nach der Gleichung:

$$C_6H_5—CO—C(NOH)-CH_3 + C_5H_{11}O.NO$$
$$= C_6H_5—CO—CO—CH_3 + C_5H_{11}.OH + N_2O.$$

gens scheint sich nach Manasse das Diketon auch ziemlich leicht
ekte Einwirkung von 2 Mol. Amylnitrit auf 1 Mol. Äthylphenylketon

haben im Abschnitt Kondensation bereits die Claisensche Methode
mkondensation zur Herstellung von Diketonen kennen gelernt, welche
s Benzoylacetyl weit bequemer liefert, aber in anderen Fällen kann
dationsmethode gewifs recht brauchbar sein.
echmann[3] fand im Amylnitrit das geeignetste Mittel, um Hydrazone
kettung zweier Moleküle zu Tetrazonen zu oxydieren.
Darstellung des Tetrazons aus dem Benzaldehydhydrazon

$$\begin{matrix} C—H \\ \| \\ N \\ | \\ N—H \end{matrix} + \begin{matrix} H—C—C_6H_5 \\ \| \\ N \\ | \\ H—N—C_6H_5 \end{matrix} + O = \begin{matrix} C_6H_5—C—H & H—C—C_6H_5 \\ \| & \| \\ N & N \\ | & | \\ C_6H_5—N— & —N—C_6H_5 \end{matrix} + H_2O$$

man das Hydrazon mit Äther oder Ligroin, fügt das gleiche Ge-
ylnitrit hinzu, und erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade,
h unter Entwickelung von Stickoxyd das Oxydationsprodukt all-
n gelben Nädelchen abscheidet, das nach dem Umkrystallisieren aus
in ist.

---

[1] R.-P. 104244. — [2] B. 21. 2176. — [3] B. 26. 1045

Auch diente v. PECHMANN[1] das gleiche Oxydationsmitt azylbenzol

$$C_6H_5-C\begin{cases}N-NH-C_6H_5\\N=N-C_6H_5\end{cases}$$

zum Triphenyltetrazoliumchlorid

$$C_6H_5-C\begin{cases}N-N-C_6H_5\\ \quad\;\; | \\N=N-C_6H_5.Cl\end{cases}$$

zu kommen.

Dazu wurden 10 Teile Formazylbenzol (1 Mol.) mit 5 und 8 Teilen Amylnitrit (2 Mol.) übergossen und unter mit überschüssiger alkoholischer Salzsäure (etwa $1\,^1/_2$ Mol. versetzt. Wenn nach 2—3 Stunden noch keine klare L sein sollte, erwärmt man einige Minuten auf dem Wasserb mit Wasser verdünnt, in einer Schale der Alkohol verjagt, mit Tierkohle entfärbt und endlich zur Trockne verdam Salzrückstand wird in heifsem Alkohol gelöst und mit Äth das Oxydationsprodukt rein ist.

Arsensäure.

Die Arsensäure[2] wurde, zumal man meist mit anderer selben Resultaten kommen zu können schien, ihrer Giftig Zeit selten benutzt. Wollte man sich ihrer bedienen, so ge der Art, wie sie einst zur Fuchsindarstellung Verwendung fa dazu ein Gemisch von Anilin und Toluidin[3] mit etwa 1 dicker Arsensäurelösung vom spez. Gew. 2,06 und erhitzte d der entstandenen Arseniate langsam auf 180—190°.

In der Fuchsindarstellung hat sie allerdings lange Z gebende Rolle gespielt, und, weil das hierauf bezügliche P war, ist es seinerzeit natürlich (siehe Seite 121) angefoch bei geldwerten Patenten so oft, mit Erfolg angefochten heute noch interessierenden Vorgänge, die sich damals al hier deshalb in der glänzenden kurzen Schilderung CAR

„HENRY MEDLOCK nimmt das erste Arsensäure-Fuch am 18. Januar 1860. Aber befangen unter dem Vor wasserfreie Agentien verlangt, patentiert MEDLOCK das w — the dry arsenic acid — und, folgend dem allgemeiner er zu viel: die Farbstoffbildung heifs oder kalt. In brennenden Patentstreit läfst die „trockene" Säure noch auf das im Handel befindliche, feste Hydrat der Arsen aber ein neuer Gegner den wunderen Punkt. Das Alternative zwischen einem ausführbaren und una brachte das Patent zu Fall. Einem nachträglichen treten nun auch andere englische Fabrikanten gegenü das Fuchsin-Monopol nach einer unerhört glänzend

[1] *B.* 27. 2928. — [2] *J. B.* 1860. 721.
[3] FRIEDLÄNDER, *Farbenfabrikation*, Seite 31. — [4] *B*

. Aber den Kampfpreis erringt nicht die englische, sondern ade deutsche Industrie. Für ihr viel billigeres Produkt eröffnet r weite englische Markt.

cks Patent war in den Besitz der Firma Simson, Maule und übergegangen, einer Fabrik reiner Chemikalien in London, dem eres heutigen „Kahlbaum". Sie hatte bereits die Fabrikation aufgenommen, das sie am Schlufs des Jahres 1860 zum Preise rk das Kilo in den Handel brachte. Auch Nicholson hatte richtige Agens für die Anilinrotbildung entdeckt, und patentierte n einer Mischung von Anilin, Toluidin, Cumidin oder deren Ge- t einer starken Arsensäurelösung am 25. Januar 1860. Als er hm, dafs ihm Medlock um 7 Tage mit „Arsensäure" zuvor- war, liefs er das eigene gute Patent fallen und erwarb das schlechte. menschlicher Irrtum und Zufall, sagt hier Caro, haben zur freien ng der Anilinfarbenindustrie beitragen müssen."

lte Arsensäureverfahren, welches ein Gemisch von Anilin und ydiert, liefert arsenhaltiges und darum giftiges Fuchsin. Es ist be- urch den Nitrobenzolprozefs (siehe dort), welcher ungiftiges Fuchsin drängt worden. Die Ausbeuten betragen nach beiden Verfahren , an Fuchsin. Darüber ist man bis 1891, also während der in denen man bis dahin Fuchsin fabriziert hatte, nicht hinaus-

Rosanilinbildung nach dem alten Verfahren verläuft bekanntlich Gleichung:

$$2C_6H_5.NH_2 + CH_3-C_6H_4.NH_2 + 3O = C_{19}H_{19}N_3O + 2H_2O$$

```
                                        NH2
                                        |
                                        C
                                  H—C       C—H
                                  H—C       C—H
         H   H                          C          H   H
 H       |   |                          |          |   |
 |       C   C                          |          C   C
 —C—C          C—NH2 + 3O = H—O—C—————C          C—NH2 + 2H2O,
 |       C   C                                     C   C
 H       |   |                          C          |   |
         H   H                    H—C       C—H    H   H
                                  H—C       C—H
                                        C
                                        |
                                        NH2
```

Methankohlenstoffatom des Toluidins veranlafst in Gegenwart des mittels, den Zusammentritt der Anilinmoleküle und des Toluidin- um Triphenylmethanderivat.

Die soeben angegebene verhältnismäfsig schlechte Ausbeute an Fu
kann nun dadurch bedeutend verbessert werden, wie im angegebenen I
bekannt wurde, und eine hohe Ausbeute an Farbstoff erhalten werden,
Methylschwefelsäure in der Schmelze zugegen ist. Der Vorteil dieser M
besteht darin, dafs nunmehr der Methankohlenstoff nicht wie sonst
Zerstörung komplizierter Moleküle geliefert wird, sondern in einem sein
fachsten Derivate unmittelbar in Reaktion tritt. Die Schmelzen ver
jetzt glatt und fast ohne Bildung von Nebenprodukten. Da parafreies o-To
verwendet werden kann, gelingt es speziell das wertvolle Triamido
karbinol herzustellen. Als Oxydationsmittel können Arsensäure und
benzol (Nitrotoluol) (siehe deshalb auch dort) dienen.

So werden 150 kg o-Toluidin, 300 kg Arsensäure vom spez. Ge
unter Zusatz von 25 kg methylschwefelsaurem Natrium unter Rühren
und nach auf 150° erhitzt. Die Schmelze vollendet sich bei dieser
peratur in 24 Stunden. Rascher verläuft die Bildung, wenn man die
peratur allmählich auf 180° steigert. Wasser und etwas o-Toluidin destil
über, die Schmelze wird grünglänzend und nahezu fest. Die erkaltete Sch
wird zerkleinert in 1000 Liter Wasser gebracht, das noch vorhandene To
mit Dampf abgetrieben, die Lösung heifs filtriert, und der Farbstoff ausge

Besser als in offenen Gefäfsen arbeitet man in geschlossenen, wobei
Druck auf 5 Atm. steigt. Die Temperatur braucht dann nur auf 140-
gehalten zu werden, und die Dauer der Operation wird auf 10—12 St
vermindert.

Bei diesem Verfahren liefert also die Methylschwefelsäure den M
kohlenstoff, indem sie während des Verlaufes der Reaktion allmähl
Methylalkohol und Schwefelsäure zerfällt. Es dient somit die Schwef
zum Festhalten des flüchtigen Methylalkohols bis zum Augenblick de
brauches, so dafs die Operation in offenen Gefäfsen vorgenommen
kann, wenn auch das Arbeiten in geschlossenen Gefäfsen Vorteile
Daraus erklärt sich nun, dafs es möglich ist, in geschlossenen G
geradezu freien Methylalkohol zu verwenden. Auch dabei bleibt die
stoffausbeute sehr hoch, und jetzt arbeitet[2] man folgender Art.

Im Autoklaven werden 150 kg Orthotoluidin 300 kg Arsensäur
spez. Gew. 2,0 und 8 kg Methylalkohol 12 Stunden auf 160° erhitz
Schmelze ist in der Wärme flüssig und wird beim Erkalten halbfest
nicht angegriffene Toluidin wird auch hier mit Wasserdampf abgetrieb
Destillationsrückstand in 2000 Liter Wasser gelöst und mit 500 kg S
Rohfuchsin ausgesalzen. Man löst von neuem in 2000 Liter koc
Wasser, setzt zur Reinigung geringe Mengen Soda zu, filtriert, und fi
dem Filtrat wiederum den Farbstoff mit Kochsalz aus.

Wir haben hier wieder einmal den Beweis, wie Fabrikationen, die
Rohes an sich haben, indem in ihnen Nebenreaktionen aller Art ve
durch Ausnutzung rein theoretischer Vorstellungen in ungeahnter Wei
bessert werden können. Gleichzeitig ist uns dieses aber ein Beispi
schwer es sein kann, gerade das in dieser Beziehung richtige zu finden.
es giebt doch keinen zweiten Farbstoff, an dessen Konstitutionsauf

---

[1] *D. R.-P.* 67128. — [2] *D. R.-P.* 68464.

l berühmtere Chemiker gearbeitet haben, als gerade am Fuchsin. igen Verhältnisse in der organischen Chemie gestatten wohl ;, dafs es nur noch eine Frage der Zeit ist, wann der Abbau erten Körper geleistet sein wird. Dafs aber damit auch ihr .ufbau im Anschlufs an ihre nunmehr bekannte Konstitution t, ist noch lange nicht entschieden, und wenn man gar auf · Ausbeute führenden Aufbau rechnet, so wird die Zeit für ı noch sehr, sehr fern sein."

; der Arsensäure als Oxydationsmittel bei Chinolinsynthesen diesen, die wir im Abschnitt „Kondensation" finden, bereits . Führen wir des Zusammenhanges halber hier noch eine : an.

dimethylamidochinolin[1] kommt man, indem man $31^1/_2$ g Arsennzentrierte Schwefelsäure, 70 g Glycerin und 30 g Metaamidoam Rückflufskühler auf dem Sandbade bis zum Eintritt der chtig erhitzt. Nach Beendigung derselben erhält man die lche bald eine tiefgelbe Färbung zeigt, noch ca. 3 Stunden in Sieden, verdünnt hierauf mit Wasser und läfst längere Zeit ın bringt man die Flüssigkeit, nachdem eine etwaige Trübung n einen geräumigen Scheidetrichter und übersättigt schwach mit robei sich das Metadimethylamidochinolin als gelbes Öl auss Öl wird mit Äther einige Male ausgeschüttelt und die äthegut mit Ätzkali getrocknet. Der Äther wird abdestilliert und ende Öl im Wasserstoffstrome destilliert. Das Metadimethyl-)eginnt bei 290° überzugehen und siedet konstant bei 310°.

Azobenzol.

soll bei der Fuchsindarstellung Verwendung finden können. nnung von Rosanilin soll man nämlich 50 Teile Diamidomit überschüssigem Anilin, salzsaurem Anilin und ca. 100 Teilen Oxydationsmittel auf etwa 160° erhitzen. Nach einiger Zeit melze Metallglanz an und wird dickflüssig. Die Masse wird reiben des Anilins mit verdünnter Essigsäure aufgenommen in mit Kochsalz gefällt.

Bariumpermanganat.

manganat mag in solchen Fällen den Vorzug vor Kaliumerdienen, in denen man hoffen kann, durch die Oxydation zu men, welche gut krystallisierende Bariumsalze liefern werden. IEL früher gefunden hatte, läfst sich Äthylen-ψ-thioharnstoff hr leicht zur Taurokarbaminsäure oxydieren und aus letzterer · mit Baryt Amidoäthylsulfonsäure (Taurin) gewinnen:

7. — [2] *D. R.-P.* 61146.

$$C_6H_4<^{S}_{NH}>C=NH \rightarrow C_6H_4<^{SO_3H}_{NH-CO.NH_2} \rightarrow C_6H_4<^{SO_3H}_{NH_2}.$$

Er erwartete demnach, auf analogem Wege aus dem Benzylen- harnstoff zur o-Amidobenzylsulfosäure $NH_2.C_6H_4-CH_2SO_3H$ zu ge- Der Versuch ergab jedoch, dafs bei der Einwirkung von Brom (ebenso auf den Benzylen-ψ-thioharnstoff stets halogenhaltige Produkte entstehen, diese nur schwierig in krystallisierte Form übergeführt werden können nahm deshalb die Oxydation mit Bariumpermanganat und zwar wie folgt

4,8 g Benzylen-ψ-thioharnstoff[1] werden in 1,5 Liter siedenden W gelöst und in die durch eine Turbine bewegte heifse Flüssigkeit langsam heifse Lösung von 11,4 g Bariumpermanganat getröpfelt, welche sich entfärbt. Das von dem Manganniederschlage abgesogene, gelbliche wird über freiem Feuer auf etwa 150 ccm eingeengt, dann erkalten ge und die geringen harzigen Abscheidungen durch Schütteln zusammen und durch Filtrieren entfernt. Die klare Lösung dampft man au dem Wasserbade auf etwa 50 ccm ein, worauf sie beim Erkalten zu Brei einer aus feinen krystallinischen Körnern bestehenden Bariumverbi gesteht, welche man abfiltriert und mit Alkohol so lange auswäscht, nicht mehr gelbgefärbt abläuft und die Substanz rein weifs auf dem verbleibt. Ein Teil der letzteren wurde dann für die Analyse nochmal einer geringen Menge heifsen Wassers umkrystallisiert und in Nad erhalten.

Bariumsuperoxyd.

Brodie[2] hat zuerst Superoxyde von Säureresten mittels Barium oxyd erhalten. Lippmann[3] verfuhr dazu so, dafs er 24 g trockenes B hyperoxydhydrat allmählich in Benzoylchlorid eintrug und das Ganze 2 S stehen liefs. Darauf wurde die Masse zur Lösung des Chlorbarium Wasser verrührt, dann mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbo Benzoesäure entfernt und der Rückstand dreimal mit viel kochendem extrahiert, bis das ungelöste beim Erhitzen auf dem Platinblech ru brannte. Er gewann so 53—65 % der theoretischen Ausbeute an B hyperoxyd.

Nach Sonnenschein[4] wird die Ausbeute besser, wenn man zum B chlorid erst Wasser und dann Bariumsuperoxydhydrat setzt.

Man kann doch das Benzoylhyperoxyd $C_6H_5-CO-O-O-OC$- auch als ein Wasserstoffsuperoxyd, dessen Wasserstoffatome durch den B rest vertreten sind, auffassen. Dieses veranlafste v. Pechmann, Was superoxyd nach der Schotten-Baumannschen Methode mittels Natro und Benzoylchlorid zu benzoylieren zu versuchen, und das führte dem quemster Weise zu derartigen Superoxyden. Das nähere darüber find beim Wasserstoffsuperoxyd.

---

[1] *B.* 28. 1034. — [2] *J. B.* 1863. 316.
[3] *M. Ch.* 5. 561.
[4] *M. Ch.* 7. 522.

Bleinitrat.

trat kann zum Überführen in der Seitenkette gechlorter Benzol-
n Aldehyde dienen. So stellten LAUTH und GRIMAUX[1] durch
n Benzylchlorid mit wässeriger Bleinitratlösung den Benzaldehyd dar.

$$2C_6H_5-CH_2Cl + Pb(NO_3)_2 = 2C_6H_5-CH_2(NO_3) + PbCl_2$$
$$C_6H_5-CH_2(NO_3) = C_6H_5-CHO + HNO_2.$$

h erhielt GRIMAUX[2] den Terephtalaldehyd $C_6H_4<^{CHO}_{CHO}$ durch
on Dichlorparaoxylol $C_6H_4<^{CH_2Cl}_{CH_2Cl}$ mit einer Lösung von 1 Teil
urem Blei in 20 Teilen Wasser bis zum Aufhören der Entwickelung
Dämpfe und nachherige Destillation. Bei dieser ging der Terephtal-
wenn auch schwierig, mit den Wasserdämpfen über.

Bleioxyd.

Bleioxyd oxydiert man meist so, daſs man die zu oxydierende
mit dem Oxyd mischt und aus einer Retorte destilliert, oder sie
erhitzte Oxyd leitet. Als WITTENBERG und MEYER[3] z. B. Benzil-
er erhitztes Bleioxyd leiteten, erhielten sie Benzophenon

$$\begin{matrix} C_6H_5-CO \\ | \\ C_6H_5-CO \end{matrix} + PbO = CO_2 + Pb + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>CO.$$

MENTHAL[4] kam vom Acenaphten zum Acenaphtylen

$$C_{10}H_{16}<\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} + PbO = H_2O + Pb + C_{10}H_{16}<\begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix}$$

ren Mengen auf die Art, daſs er in eine etwa 75 cm lange Ver-
röhre 5—6 g Acenaphten gab, und sie sodann mit Bleioxyd füllte.
der vordere Teil des Rohres ziemlich schwach erhitzt war, lieſs er
hitzen des hinteren Teiles die Dämpfe des Acenaphtens über das
Oxydationsmittel streichen. Wenn nicht zu stark erhitzt war,
ı sich die Krusten des Acenaphtylens in der Vorlage in einer Aus-
. 90 %.
ı die beste Überführung von Aminobenzophenon in Akridon erfolgt
BE und ULLMANN[5]

$$CO<^{C_6H_4.NH_2}_{C_6H_5} + O = CO<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>NH + H_2O$$

man Aminobenzophenon mit 4 Teilen Bleioxyd auf 350—360° er-
also nicht über das erhitzte Oxyd destilliert. Die Ausbeute an
beträgt dann 50 %.

Par. 7. 106. — [2] Cr. 83. 825. — [3] B. 7. 1092. — [4] B. 16. 502.
27. 3484.

Manche Kohlenwasserstoffe können auch, ohne Zersetzung zu
über Bleioxyd destilliert werden, zu ihnen gehört das Reten.

Bleisuperoxyd.

Die oxydierende Wirkung des Bleisuperoxyds[1] wird in Gegenwart
Säuren zur Geltung gebracht. Bei leicht oxydierbaren Stoffen kann,
man mit 50prozentiger Essigsäure und einer 50prozentigen Paste von
superoxyd arbeitet, die Oxydation bei heftigem Rühren in wenigen Min
beendet sein.

WÖHLER[3] hat das Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel benutzt, um
der Opiansäure zur Hemipinsäure zu kommen. Seine Methode der Gewin
der Opiansäure aus Narcotin finden wir wenige Seiten weiter bei den
dationen mit Braunstein. Die Darstellung der Hemipinsäure gelingt
ganz leicht, wie er sagt, weil diese Säure unter denselben Umständen,
denen sie sich bildet, selbst leicht wieder zerstört wird. Am besten
er sie, als er Opiansäure und Bleisuperoxyd mit Wasser zum Sieden
hitzte, und dann tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zumischte, bis Koh
säureentwickelung einzutreten anfing. Dann liefs er die Flüssigkeit etwas
kühlen, tropfte noch so viel Schwefelsäure zu, dafs alles gelöste Blei
wurde, worauf er filtrierte, und aus dem eingedunsteten Filtrat die
lösliche Hemipinsäure auskrystallisierte, die von wenig ihr noch anhaft
unangegriffener Opiansäure durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser
freit wurde.

Schon früher hatten LIEBIG und WÖHLER[4] die Harnsäure durch Ko
mit Wasser und Bleisuperoxyd zu Allantoin oxydiert. Dieses ist das Di
des Halbaldehyds der Oxalsäure. LIEBIG[5] hat später auch die Äpfelsäure
Kochen mit Braunstein in wässeriger Lösung in Aldehyd verwandelt.
letztere Vorgang ist nach v. BAEYER[6] so zu interpretieren, dafs auch
zunächst der Halbaldehyd der Malonsäure $CH_2{<}^{CHO}_{COOH}$ entsteht, welcher
bei der Temperatur des siedenden Wassers in Kohlensäure und Ald
CH_3—CHO zerfällt.

In analoger Weise gab ihm die Oxypinsäure $C_9H_{14}O_5$ beim Kochen
wässerigen Lösung mit Bleisuperoxyd neben Kohlensäure den Aldehyd
Norpinsäure $C_8H_{12}O_3$, wodurch der strenge Beweis geliefert ist, dafs in
Pinsäure die Gruppe ... $CH_2.CO_2H$ enthalten ist.

31 g Oxypinsäure wurden in der zehnfachen Menge Wasser gelöst,
Eisessig hinzugefügt, um die Bildung von Bleisalzen zu verhindern, und
unter Erwärmen auf dem Wasserbad im Verlauf von ½ Stunde 74 g Blei

[1] Bleisuperoxyd erhält man nach FEHRMANN (*B.* 15. 1882) am reinsten
Versetzen einer konzentrierten warmen Chlorbleilösung (50—60%) mit Chlorkalk
lösung, von der man so lange zugiebt, bis sie in einer filtrierten Probe keine
Färbung mehr erzeugt. Zur Erhöhung der Löslichkeit des Chlorbleis im Wasser
man nach dem D. R.-P. 23588 auf 5 Teile Chlorblei 1 Teil Kochsalz zu. Nach
Filtrieren wäscht man unter Luftabschlufs gut aus. Trocken bildet es ein
schwarzes Pulver, doch läfst es sich am besten im feuchten Zustande aufbewahren.

[2] *D. R.-P.* 68291. — [3] *Ann.* 50. 17 (1844). — [4] *Ann.* 26. 245.

[5] *Ann.* 113. 15. — [6] *B.* 29. 1909.

n kleinen Portionen zugesetzt. Bei jedem Zusatz tritt ein starkes
ɔn ein, das sich noch kurze Zeit fortsetzt. Nach dem Aufhören
vickelung wurde die Flüssigkeit abgesaugt, das Blei durch Schwefel-
u ausgefällt und nach dem Zusatz von Ammonsulfat mit Äther
Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein essigsäurehaltiges,
Wasser leicht lösliches Öl, das keine Neigung zum Krystallisieren
ı sich ferner ergab, daſs die Substanz sehr veränderlich ist, wurde
ıch gemacht, sie zu analysieren, sondern ihre Zusammensetzung
s leicht krystallisierenden Semikarbazons erschlossen.
Leichtigkeit, mit der hier die Oxypinsäure von Bleisuperoxyd in
ein Kohlenstoffatom ärmere Aldehydsäure verwandelt wird, machte
YER[1] wahrscheinlich, daſs diese Reaktion allgemeiner Anwendung
Wenn dies sich nun auch nicht in vollem Umfang bestätigt hat,
die α-Oxy-as-dimethylbernsteinsäure von diesem Reagens kaum an-
wird, so giebt es doch zahlreiche Substanzen, bei denen die Reaktion
äuft, und damit hat nun diese Reaktion ein bedeutendes Allgemein-
für den Abbau von α-Oxysäuren erlangt. Zu den auf diesem Wege
n Substanzen gehört auch die $\alpha\,\alpha$-Dioxysebacinsäure.
der Oxydation einer Oxysäure mit Bleisuperoxyd bildet sich nun,
ltnis wie Bleioxyd entsteht, ein Bleisalz der Säure, welches nicht
Bleisuperoxyd angegriffen wird. v. BAEYER setzte daher eine andere
Säure zur Verhinderung der Bildung eines Bleisalzes hinzu, wozu
phorsäure besonders eignet.
dioxysebacinsaures Barium wurden mit 98 g Bleisuperoxyd ($2^1/_2$ Mol.)
zur Bindung des Bleis und Bariums nötigen Menge 25 prozentiger
säure gemischt und Wasserdampf hindurchgeleitet. Es findet eine
hlensäureentwickelung statt, und das übergehende Wasser, welches
nach Önanthol riecht, giebt mit salzsaurem Hydroxylamin sofort
scheidung von schwerlöslichen Krystallen. Als letztere Erscheinung
hr bemerkt werden konnte, wurde das Destillat mit Ammonsulfat
und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers,
ampf etwas Substanz mit sich führt, hinterblieb ein farbloses Öl,
als Doppelaldehyd der Korksäure herausstellte und nach folgender
entstanden war:

$$H{-}CH(OH){-}CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2{-}CH(OH){-}CO_2H + O_2$$
$$= CHO{-}CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2{-}CHO + 2\,CO_2.$$

e in Wasser sehr leicht lösliche Substanz ist in wässeriger Lösung
indig, polymerisiert sich aber in reinem Zustande sehr schnell.
HER[2] oxydiert Orthonitrobenzylalkohol mittels des Bleisuperoxyds
Art zum Aldehyd. Ausgangsmaterial ist für ihn aus o-Nitrobenzyl-
nd Natriumacetat erhaltenes o-Nitrobenzylacetat $NO_2.C_6H_4{-}CH_2{-}$
H_3, also nicht der freie Alkohol, sondern sein Essigsäureester.
von diesem werden mit 250 Teilen Bleisuperoxydpaste von 51,3 %
d mit 250 Teilen Wasser gekocht. Nach 6 Stunden setzt man
150 Teile Essigsäure von 40 % hinzu, und nach weiterem drei-

30. 1962. — [2] *D. R.-P.* 48722.

stündigen Kochen wird filtriert. Beim Erkalten scheidet sich aus der der o-Nitrobenzylaldehyd $NO_2.C_6H_4—CHO$ ölig, später krystallinisch starrend, ab. Orthonitrobenzoesäure soll dabei nur in Spuren entstehen.

Seine häufigste Verwendung findet das Bleisuperoxyd aber bei Überführung von Leukokörpern in die zugehörigen Farbstoffe.

So soll man 46 kg Calciumsalz der m-Oxydibenzyldiäthyldiamidotri methantetrasulfosäure[1] in Wasser lösen, dann mit der berechneten verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd versetzen, vom abgesch Bleisulfat abfiltrieren, und die nunmehr blaue Farbstofflösung zur T dampfen. Weiter sollen z. B. 30 Teile Dimethyldiamido-o-ditolylmeth 40 Teilen Salzsäure und 1500 Teilen Wasser gelöst, und zu dieser Lös berechnete Menge in Wasser aufgeschlemmten Bleisuperoxyds (Mangan oxyds) gegeben werden. Man fällt hernach das Blei mit Glaubersa erwärmt auf 80°, filtriert und schlägt den Farbstoff aus dem Filtrat al zinkdoppelsalz nieder.

100 Teile der Leukosulfosäure, welche man durch Kondensati Benzaldehyd mit Äthylbenzylanilinsulfosäure erhält, werden in 400 Wasser und 31 Teilen Natronlauge von 40° B. gelöst. Andererseits 120 Teile Bleisuperoxyd von 34% Gehalt an PbO_2 mit 1500 Teilen fein verrührt und hierzu unter gutem Umrühren zuerst die unter 20 kühlte Lösung der Leukosulfosäure, sodann eine 20° kalte Auflösu 45 Teilen Schwefelsäure von 66° B. in 300 Teilen Wasser schnell laufen gelassen. Nach kurze Zeit fortgesetztem Rühren wird das Oxy produkt, die Diäthyldibenzyldiamidotriphenylkarbinoldisulfosäure

$$\begin{array}{c} \frac{C_2H_5}{CH_2}>N-C_6H_4-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}-C_6H_4-N<\frac{C_2H_5}{CH_2} \\ \quad CH_2 \text{ groups each bound to } C_6H_4-SO_3Na \end{array}$$

mit einer Auflösung von 30 Teilen Soda in 200 Teilen Wasser neut Vom Bleiniederschlag wird abfiltriert und aus dem Filtrat der grün stoff, also das Natriumsalz der durch die Oxydation erhaltenen Sä festem Kochsalz ausgefällt.

11 kg Natriumsalz der Tetramethyldiamidodiphenylmethanmonosul sollen in einem mit Rührwerk versehenen Bottich in 1000 Liter Wa löst und mit 28,5 kg Essigsäure angesäuert werden. Hierauf werde starkem Rühren dieser Lösung rasch 22,8 kg einer 31,55prozentig superoxydpaste zugesetzt. Nach einer halben Stunde ist die Oxyda Hydrolsulfosäure beendet.

$$\frac{H}{SO_3H}>C<\frac{C_6H_4.N(CH_3)_2}{C_6H_4.N(CH_3)_2} + O = \frac{HO}{SO_3H}>C<\frac{C_6H_4.N(CH_3)_2}{C_6H_4.N(CH_3)_2}.$$

[1] *D. R.-P.* 69199. — [2] *D. R.-P.* 71370. — [3] *D. R.-P.* 88085.

ydation des m-Cyantetramethyldiamidotriphenylmethans zum zu- arbinol wird diese Base in 100 Teilen Salzsäure, die auf 1 Mol. 4 Mol. HCl enthält, gelöst, und unter gutem Schütteln die be- nge in Wasser fein verteiltes Bleisuperoxyd,[3] und zwar 6,4 kg entigen Paste, zugegeben.

$$H-C\begin{cases}C_6H_4.N.(CH_3)_2\\C_6H_4.CN\\C_6H_4.N.(CH_3)_2\end{cases} + O = HO-C\begin{cases}C_6H_4.N.(CH_3)_2\\C_6H_4.CN\\C_6H_4.N.(CH_3)_2\end{cases}.$$

iert man, erhitzt zum Sieden, giebt 3,6 kg (2 Mol.) Chlorzink und se konzentrierte Kochsalzlösung zu, bis die Lösung nur noch färbt auf Filtrierpapier abläuft. Beim Erkalten scheidet sich der as Chlorzinkdoppelsalz des salzsauren m-Cyantetramethyldiamido- binols, in Krystallen ab.

berführbarkeit von Anthrachinonderivaten in Polyoxyanthrachinon- zuerst mit Schwefelsäure allein, hernach unter Zugabe von Bor- führt worden, worüber wir ausführliches bei der Schwefelsäure als ittel finden. Einige Jahre später[1] hat man dann erkannt, dafs ido- bezw. Amidooxyanthrachinonsulfosäuren auch durch Behandeln wirkenden Oxydationsmitteln in saurer, alkalisch-wässeriger oder sung unter Verlust der Amidogruppe bequem in die entsprechenden rachinonsulfosäuren übergeführt werden können. Die Reaktion bei glatt, und das Reaktionsprodukt ist in der Regel leicht rein

en vielen gelinde wirkenden Oxydationsmitteln, welche je nach schen Anwendungsform sowohl in saurer als auch in alkalischer zu geeignet sind, sind im Patente folgende erwähnt: Bleisuper- gansuperoxyd, Chlorkalk, Ferrisalze, Chromate, Persulfate, Sal-

lodisulfoanthraflavinsäure z. B. wird in der eben genügenden Menge sers gelöst, angesäuert und mit einer 2 bis 3 Mol. entsprechenden superoxyd (oder Mangansuperoxyd) am besten in Form einer feinen gutem Durchrühren versetzt. Die intensiv rote Färbung der lfoanthraflavinsäure verschwindet beim Erwärmen in kurzer Zeit einer orangegelben Platz. Ist dieser Punkt erreicht, so ist die endet. Aus der filtrierten Lösung fällen Chlorkalium oder Koch- re Salz der Tetraoxyanthrachinondisulfosäure als krystallinischen ;.

reffen hier zum ersten Male auf die Eigenschaft man- dationsmittel, die Amidogruppe abzuspalten und sie lroxyl zu ersetzen. Als Grund hierfür müssen wir wohl , dafs die leichtbeweglichen Wasserstoffatome der Amid- rch das Oxydationsmittel angegriffen, und so der Amid- olcher oder in Form eines ihm nahestehenden Restes

P. 70537. — [3] D. R.-P. 104244.

existenzunfähig wird. Infolgedessen tritt seine Abspaltu
und an seine Stelle geht ein Hydroxylrest, während das zu
gehörige Wasserstoffatom wohl meist Ammoniakbildung
lafst. Die älteste Beobachtung in der Beziehung rührt vo
LAND[1] her, der angiebt, dafs, wenn man eine Lösung vo
amidobenzoesäure mehrere Tage mit Braunstein kocht, si
Entweichen von Stickstoff in Benzoesäure übergeht, wo
die Verwechselung einer Oxybenzoesäure mit der Ben
untergelaufen sein wird.

Will man diese Abspaltung des Amidrestes vermei
wird man daher dessen Wasserstoffatome, oder mindeste
derselben festlegen müssen. Auch wird man sie durch ei
grofsen Überschufs an konzentrierter Schwefelsäure
können; kurzum, es ist das gleiche Verhältnis wie beim
von Amidokörpern. Dafs das nicht nur Theorie ist, sond
praktisch sich ermöglichen läfst, sehen wir aus den Ang
Patente 70905 und 106034, die wir bei den Braunstei
tionen finden. In wie merkwürdiger Weise dort aber ei
verwendetes Lösungsmittel ebenfalls diesen Zweck erreich
zeigt wieder, auf wie verschiedene Weise man einzeln
gaben gerecht werden kann.

Sehr merkwürdig ist die Beobachtung von GLÄSER und Mo
welche wir hier nicht unerwähnt lassen wollen, dafs Bleisuperoxyd
auf stark verdünnte alkalische Lösungen von Alkohol, Glykol, E
u. s. w. wirkt, nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} + O_2 = H_2 + 2H{-}COOH$$

zur reichlichen Bildung von Wasserstoffgas und Ameisensäure führt
giebt also hier ein Oxydationsmittel Veranlassung zur Abschei
Wasserstoff, und gleichzeitig entsteht in seiner Gegenwart Ameisen
doch sonst von den meisten Oxydationsmitteln gleich weiter zu W
Kohlensäure oxydiert wird.

Braunstein.

Der Braunstein hat als Oxydationsmittel für organische Körp
den letzten Jahren umfangreiche Verwendung gefunden. Er ist d
welches in den Homologen des Benzols die Oxydation der Methylg
Aldehydgruppe ermöglicht, von dem wir im Eingang des Kapitels
und auch sonstige weitere, allgemein wichtige Oxydationswirkung
wir mit ihm erreicht sehen. Man kann mit ihm in saurer und
Lösung sowie für sich allein arbeiten, benutzt aber zumeist die erste

[1] *Ann.* 91. 195. — [2] *M. Ch.* 10. 575.

leisuperoxyd hörten wir bereits vom Abbau der α-Oxysäuren auf
ler Oxydation. Auch Braunstein und Schwefelsäure bewirken bei
hes. Ja sie können zur quantitativen Bestimmung von Oxy-
der Milchsäure z. B.) dienen. Ältere Oxydationen mit Braun-
h meist nicht durch Gleichungen wiedergeben lassen, sind z. B.
ÖBEREINER[1] beobachtete zuerst, daſs sich beim Kochen einer
Weinsäure, also von Dioxybernsteinsäure, mit Braunstein und
re, Kohlensäure und Ameisensäure bilden. Nach LIEBIG nimmt
Stärke, 370 g Braunstein, 300 g Schwefelsäure und 300 ccm
erhält 33,5 g Ameisensäure, die 5 Teile trockenes Natriumkarbonat
Weit vorteilhafter erhält man jetzt bekanntlich die Ameisensäure
HELOTS[2] Verfahren aus Oxalsäure, aber die Gewinnung von
reester im groſsen soll immer noch in folgender Art erfolgen:[3] Man
en Apparat 4,5 kg Stärkemehl und 14,5 kg Braunstein von min-
/₀, und läſst alsdann eine erkaltete Mischung von 14 kg H_2SO_4,
sser und 7,5 kg Spiritus von 80 % hinzulaufen. Nachdem der Pro-
Anwärmen eingeleitet ist, ist äuſsere Wärmezufuhr fürs erste un-
ängs destilliert Weingeist, dann der Ameisensäureester des Han-
freie Säure man durch Kalkmilch abstumpft. Erwärmt man
wieder das Destillationsgemisch, so geht jetzt eine an Ameisen-
reiche Flüssigkeit über.

ommen nun zur quantitativen Bestimmung der Milchsäure.
LIEBIG[4] soll man beim Erhitzen von Milchsäure, also Oxypropion-
Braunstein (Bleisuperoxyd), Aldehyd und Kohlensäure erhalten.
[5] sollen sich hierbei nach der Gleichung

$$CH_3-CH.OH-COOH = CH_3-CHO + HCOOH$$

nd Ameisensäure bilden. Für die quantitative Bestimmung der
die er auf diesem Spaltungsvorgang begründet hat, kommt bei
ode nur der Aldehyd in Betracht, dessen Menge titrimetrisch fest-
l. Daher ist es hier gleichgültig, ob die Ameisensäure bei diesem
ständig ist, oder gleich weiter zu Kohlensäure und Wasser ver-
l. Aber die BOASsche Gleichung stellt, worauf hingewiesen sei,
Zerfall der Milchsäure ohne Oxydationserscheinung dar, und es ist
sehen, weshalb dieser Zerfall gerade in Gegenwart eines Oxydations-
n dieses dabei gar nicht zur Geltung kommt, eintreten soll.

t seine Methode speziell für die Bestimmung der Milchsäure in
ten ausgebildet. Diese schüttelt er mit Äther aus, in den die
chsäure, die im Mageninhalt vorkommen, übergehen. Der nach
tillieren des Äthers hinterbleibende, die Milchsäure enthaltende
wird mit Wasser übergossen und oxydiert. Die Methode ist also
ilchsäure jeder anderen Herkunft verwendbar.

xydationsverfahren selbst zeigt folgendes Beispiel. 5 ccm einer
ösung von 0,0235 g Gehalt werden nach Zugabe von 5 ccm
re (spez. Gew. 1,84) auf 50 ccm aufgefüllt. Alsdann setzt man

S. 144. — [2] *Ann.* 98. 139, siehe auch *D. R.-P.* 61815.
ER, *polyt. Journ.* 187. 402. — [4] *J. B.* 1849. 312.
che *medizin. Wochenschr.* 19. 942.

eine Messerspitze Braunstein zu, und destilliert bei kleiner Flamme u
Kühlung. Das Destillat, welches den Aldehyd enthält, titriert m
$^1/_{10}$ Normaljodlösung. Die Umrechnung des verbrauchten Jods auf
säure ergab 0,02469 g Milchsäure.

Betrachten wir noch einige weitere Oxydationen mit Braunstein in
Lösung, die bis vor wenigen Jahren fast ausschließlich zur Anwendung

Schon Wöhler[1] oxydierte das Narkotin $C_{22}H_{23}NO_7$ zur Opi

$$C_6H_2\begin{cases}CHO\\COOH\\O.CH_3\\O.CH_3\end{cases}$$

in der Art, daß er reines Narkotin in verdünnter Schwef
löste, so daß letztere in bedeutendem Überschuß war, nun Mangan
zufügte und zum Sieden erhitzte. Die sogleich eintretende Reaktion
durch eine gelbe Färbung der Flüssigkeit und Kohlensäureentwickelung
kennen. Man erhält die Flüssigkeit so lange im Sieden, als noch
wickelung stattfindet, und fügt von Zeit zu Zeit noch Braunstein
so daß auch von diesem ein Überschuß verbleibt, besonders aber
Flüssigkeit bis zum Schluß sauer sein. Das siedend heiße Filtrat
Erkalten die Opiansäure krystallisiert ab.

Schmidt und Wilhelm[2] versetzten eine siedende Lösung
Hydrastin $C_{21}H_{21}NO_6$ in 75 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure
lich mit 7,5 g fein gepulvertem Braunstein, erhielten so lange im Si
Sauerstoffentwickelung bemerkbar war, und filtrierten hierauf. Nach
kalten erstarrte das Ganze zu einem Brei von Krystallen, die sich al
säure $C_{10}H_{10}O_5$ erwiesen, während in der Mutterlauge sich das Hy
$C_{11}H_{11}NO_2$ fand.

Das Resazurin $C_{12}H_7NO_4$, ein blauer Farbstoff der Resorcinreihe
nach Nietzkis Anschauung sich aus Nitrosoresorcin und Resorcin

$$C_6H_5NO_3 + C_6H_6O_2 = C_{12}H_7NO_4 + H_2O + H_2$$

unter Bildung von Wasser und Freiwerden von Wasserstoff bilden.
suchte deshalb die obige Reaktion in Gegenwart eines Oxydationsmittel
zuführen. Es handelt sich also hier um Kondensation und glei
Oxydation. Der Erfolg entsprach seinen Erwartungen. Gleiche M
Nitrosoresorcin und Resorcin wurden kalt in Alkohol gelöst, und etwa
geschlemmter Braunstein in der Lösung fein suspendiert. Unter
ließ er dann 2 Mol. Schwefelsäure, die vorher mit dem gleichen
Wasser verdünnt waren, zulaufen. Nach einiger Zeit wird die Lösung
kirschrot, und sobald ein Tropfen auf Filtrierpapier beim Betupfen mit Am
einen rein blauen Fleck ohne gelblichgrünen Rand, der vom unver
Nitrosoresorcin herrührt, bildet, filtriert man vom Braunstein ab und f
Wasser. Rührt man den entstandenen braunroten Niederschlag mit
verdünnter Sodalösung an, so erstarrt nach einiger Zeit die anfangs ents
blaue Lösung zu einem Brei von grünen Resazurinnatriumkrystallen.
Mutterlauge befindet sich reichlich rotes Resorufinnatrium.

---

[1] *Ann.* 50. 2. — [2] *Ar.* 1888. 347.

ıng des Resazurins vollzieht sich wohl nach folgendem Schema

IH + HH H O OH H = O =N—O— —OH O + H_2O + H_2.

oresorcin + Resorcin = Resazurin

wir nun zur Darstellung der aromatischen Aldehyde mittels Braun-
die technisch so außerordentlich wichtig geworden ist.
ɔn den Methylderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe zu den
den Aldehyden zu gelangen, hat man bis zum Jahre 1897 stets,
ı Mengen zu erhalten, einen Umweg einschlagen müssen. ETARD
mit Chromylchlorid (siehe dort), RENARD durch Elektrolyse
ER mit Luftsauerstoff die direkte Aldehydgewinnung erreicht, aber
drei Methoden kann auf große praktische Bedeutung Anspruch
Gewöhnlich führte man die Gruppe CH_3 der Seitenkette in CH_2Cl
über, um dann von diesen Chlorierungsprodukten aus den Aldehyd
. Dabei ist es unvermeidlich, daß Chlor auch in den Kern kommt,
entstehenden Nebenprodukte sind meist schwer wieder zu entfernen.
ieser Übelstand beim Benzaldehyd weniger ins Gewicht fällt, tritt
plizierteren Verbindungen sehr hervor. So sind die Toluolaldehyde,
s aus gechlortem Xylol zu erhalten vermag, kaum von einander

nd früher nun durch direkte Oxydation der Methylgruppe aro-
Körper fast immer nur Karbonsäuren erhalten wurden, gelingt es
ısuperoxyd[1] in saurer Lösung die Karbonsäurebildung fast ganz
n, falls dafür gesorgt wird, daß bei der Oxydation ein großer
der CH_3-Verbindung gegenwärtig ist. In dieser Weise können
aromatische Aldehyde verschiedenster Natur dargestellt werden.
Resultate werden mit regeneriertem Mangansuperoxyd und Schwefel-
ten. So verfährt man zur Benzaldehydgewinnung folgendermaßen.
em mit Rührwerk versehenen Apparat mischt man 300 kg Toluol
Schwefelsäure von 65 % und fügt langsam unter starkem Ab-
kg Mangansuperoxyd als feines Pulver zu. Die Temperatur wird
gehalten. Nachdem sämmtlicher Braunstein zugesetzt ist, läßt
einige Zeit das Rührwerk in Gang, um die Reaktion zu Ende zu
ın destilliert dann mit Wasserdampf das Gemisch von Benzaldehyd
ab, und trennt diese hernach.
nd o-Chlorbenzaldehyd ebenso leicht erhalten wird, verläuft die
von Nitrotoluol schwieriger. Behandelt man die Xylole in gleicher
er Temperatur von 25°, so geht die Oxydation noch leichter vor
t dem Toluol. Wie viel bequemer ist also z. B. die Darstellung
talaldehyds auf diesem Wege, als dem von uns bereits ange-
r sich des Bleinitrats bedient.

-P. 101221.

Ursprünglich hatte man also angenommen, dafs es nötig ist, d[illegible] zu oxydierende Körper sich in einem erheblichen Überschufs[1] gegen[illegible] Braunstein befinden müsse, doch ist das nicht der Fall, aber es i[illegible] vorteilhaft, wenn auch nicht unerläfslich, die Menge der Schwef[illegible] vermehren. So lassen sich 5 kg Xylol mit 120 kg Schwefelsäure v[illegible] und 17,5 kg regeneriertem Braunstein von 60 % bei 20° sehr gut ox[illegible] Oder man mischt in einem mit gutem Rührwerk versehenen Appa[illegible] Methyl-p-kresol, 2930 g Wasser und 400 g Schwefelsäure von 66° B[illegible] die Temperatur auf 20° und giebt langsam 290 g trockenes Mang[illegible] von 60 % zu. Zum Schlufs fügt man 125 g Benzin zu, um die Oxy[illegible] produkte zu lösen, worauf man filtriert, und aus der oberen Schi[illegible] Anisaldehyd mittels Bisulfit gewinnt.

Braunstein vermag aber sogar, wie neuerdings[2] gefunden wurde, ohne Anwesenheit von Schwefelsäure Ortho- und Paranitrotoluol in d[illegible] sprechenden Aldehyde überzuführen. Das Verfahren führt zu gute[illegible] beuten, wenn man in einem mit Rührwerk versehenen Kessel z. B. [illegible] o-Nitrotoluol mit 60 kg fein gemahlenem Braunstein von 80 % 1—2 [illegible] zum Kochen erhitzt, so dafs das sich durch die Reaktion bildende [illegible] abdestillieren kann. Hernach wird das vorhandene Öl mit Wa[illegible] übergetrieben und bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumbisulfit be[illegible] Die wässerige Lösung wird sodann mit Alkali übersättigt, wodurch der [illegible] Aldehyd in Freiheit gesetzt wird.

Ja auch stark erhitzter Braunstein allein führt Methylgruppen arom[illegible] Seitenketten in die Aldehydgruppe[3] über. So kommt man zu o- oder p-[illegible] benzaldehyd, wenn man o-Nitrotoluol oder p-Nitrotoluol dampfförmig [illegible] auf 210—215° erhitzten Braunstein leitet, und das Reaktionsprodukt [illegible] Natriumbisulfitlösung schüttelt, worauf durch Übersättigen mit Alkali [illegible] dieser Lösung der reine Aldehyd isoliert wird.

Auch zur Oxydation von Leukobasen ist Braunstein recht verw[illegible] E. und O. Fischer[4] oxydierten schon vor mehr als 20 Jahren [illegible] die Leukobase des Malachitgrüns, also das Tetramethyldiamidotriphenylm[illegible] indem sie seine verdünnte, schwach schwefelsaure Lösung mit fein vert[illegible] Braunstein (oder Manganoxyd) in der Kälte behandelten.

Während es nun ohne Schwierigkeit möglich ist, diejenigen Leuko[illegible] der Diamidotriphenylmethan- und Triamidotriphenylmethanreihe, deren Am[illegible] gruppen alkyliert sind, zu den entsprechenden Karbinolen (Farbstoffbasen) [illegible] oxydieren, wofür wir auch Beispiele in diesem Abschnitt finden, z. B. [illegible] das erwähnte Tetramethyldiamidotriphenylmethan zu Malachitgrün, Hexa[illegible] triamidotriphenylmethan zu Hexamethyl-p-Rosanilin u. s. w., wollte es [illegible] gelingen, das Triamidotriphenylmethan (Paraleukanilin) und seine drei Ho[illegible] logen, das Triamidodiphenyltolylmethan, das Triamidoditolylphenylmethan [illegible] das Triamidotritolylmethan, zu den entsprechenden Karbinolen (Rosanilinbasen) zu oxydieren.[5] Renouf[6] hat deshalb versucht, die Acetylverbindungen [illegible]

---

[1] *D. R.-P.* 107722. — [2] *Franz. Brev.* 294490. — [3] *Franz. Brev.* 294490.
[4] *B.* 12. 796. — [5] *Ann. Ch. Ph.* 194. 273. — [6] *B.* 16. 1303.

in der Hoffnung, hierbei die Oxydation auf das Methanwasserstoff-
schränken. Wenn auch diese Oxydation zum Karbinol ziemlich
ft, ist doch das Verfahren umständlich. Ferner hat man die
mit verschiedenen anderen milden Oxydationsmitteln wie Arsen-
kenen Metallhydroxyden,[2] Chloranil[3] durchzuführen versucht.

uchbaren Resultaten hat aber erst die Beobachtung geführt, dafs
ukaniline leicht in Aceton[4] lösen, dafs sich diese Lösung ganz
mit Kochsalzlösung verdünnen läfst, ohne dafs Leukanilin ausfällt,
an in solchen Lösungen eine glatte Oxydation dieser Leukaniline
nen möglich ist. Man verfährt hierbei z. B. wie folgt:

ührkessel von ca. 100 Liter Inhalt, dessen Deckel mit einem Hahn
vorrichtung zum Abdestillieren des Acetons und mit einer Füll-
sehen ist, befindet sich in einem Wasserbad. Das Wasserbad ent-
kaltes Wasser, welches zugleich als Kühlwasser dient. Der Kessel
0 kg Paraleukanilin und 15 kg Aceton beschickt. Durch einige
en des Rührwerkes wird die Base in Lösung gebracht. Unter
Rühren fügt man nun weiter hinzu 10—12 kg verdünnte Essig-
iter Kochsalzlösung, 2 kg Kochsalz und oxydiert innerhalb etwa
Stunde mit der berechneten Menge Mangansuperoxyd entweder in
feingepulvertem Braunstein oder von Weldonschlamm. Man rührt
eine Stunde kalt, dann erwärmt man das Wasserbad auf 60—70°,
Aceton abdestilliert. Im Kessel bleibt Parafuchsin zurück, gemengt
en Mangansalzen und essigsäurehaltiger Kochsalzlösung. Letztere
ab und kann sie für neue Operationen verwenden. Der Farbstoff
mehrmaliges Auskochen mit Wasser in Lösung gebracht, und aus
igten Lösungen mit Kochsalz ausgefällt. Das Verfahren liefert
oretische Ausbeuten. Für die Homologen des Paraleukanilins ist
ut brauchbar.

reiter[5] gefunden wurde, kann man das Aceton auch durch Methyl-
alkohol ersetzen. Beide Alkohole lösen die Leukanilinbasen in
nur sehr schwer, reichlich jedoch bei höherer Temperatur. Man
i ihrer Verwendung genötigt, bei höherer Temperatur zu oxydieren,
Rückflufskühlung das Abdestillieren der Alkohole vor vollendeter
zu hindern.

r, welche das Lösen in konzentrierter Schwefelsäure vertragen,
dieser Lösung besonders gut durch Braunstein oxydierbar zu sein,
de des Arbeitens, die bisher in den wissenschaftlichen Laboratorien
nwendung gekommen zu sein scheint. Die Lösungen pflegen nach
ion auf Eis bezw. in Eiswasser gegossen zu werden. Um nun zu
dafs in der so verdünnten Schwefelsäure der Braunstein nachträg-
rwünschter Weise oxydierend wirkt, setzt man dem Eiswasser etwas
ulfitlösung als Reduktionsmittel zu.

bei diesen Oxydationen mit Braunstein[6] in der konzentriert schwefel-
ung bewährt sich wieder die schützende Kraft der Borsäure (siehe

Ch. Ph. 194. 273. — [2] *D. R.-P.* 19484. — [3] *D. R.-P.* 11412.
-P. 70905. — [5] *D. R.-P.* 72032. — [6] *D. R.-P.* 102638.

auch die Oxydation mit Schwefelsäure selbst und mit Salpetersäure Gegenwart). Z. B. trägt man in eine Lösung von 10 kg Anthragallol

und 10 kg Borsäure in 200 kg Schwefelsäure von 66 ° B. unter guten nach und nach 10 kg Braunstein ein, indem man dafür Sorge trägt, Temperatur nicht über 30 ° steigt. Die Oxydation des Anthragallol Tetraoxyanthrachinon

verläuft auch hier ziemlich schnell und ist beendet, sobald sich die in verdünnter Natronlauge rot löst. Die Aufarbeitung der Schmelze bei der Schwefelsäureoxydation.

Braunstein in konzentrierter Schwefelsäure hat auch zur Oxydation Anthrachryson

zu Hexaoxyanthrachinon

gedient, eine Methode, die, wie wir bei den Schwefelsäureoxydation werden, bald überholt worden ist.

10 kg trockenes Anthrachryson[1] werden dazu mit 200 kg Schw von 66 ° B. und 15 kg gemahlenem Braunstein auf 150—180 ° erh eine in Schwefelsäure gegossene Probe durch ihre Farbe, die Fluores das Absorptionsspektrum die vollständige Umwandlung des Anthra in Hexaoxyanthrachinon zu erkennen giebt. Man gießt hierauf die in Wasser, filtriert den ausgeschiedenen Farbstoff ab und reinigt ih Umlösen.

Vermehrt man die Menge des angewendeten Oxydationsmittels längert die Reaktionsdauer, so gelingt die Reaktion auch bei niedrig

[1] *D. R.-P.* 68123.

ihrt aber zum Dichinon, das nachträglich reduziert werden muſs. lazu 10 kg Anthrachryson in 300 kg Schwefelsäure von 66° B. und :g 90prozentigen Braunstein unter gutem Umrühren ein. Man läſst ionstemperatur 35° nicht übersteigen, nimmt von Zeit zu Zeit eine rarbeitet dieselbe mittels schwefliger Säure zu Hexaoxyanthrachinon, die schwefelsaure Lösung desselben im Spektroskop. Sobald nur Absorptionsspektrum des Hexaoxyanthrachinons auftritt, gieſst man ionsmasse auf Eis und filtriert das ausgeschiedene Anthradichinon man durch Erhitzen mit Reduktionsmitteln in Hexaoxyanthrachinon l

diesem Wege kann man auch Tetraoxyanthrachinondisulfosäure in nthrachinondisulfosäuren überführen. Dazu wird die Tetraoxyanthralfosäure[2] aus Anthraflavinsäure in Form ihres sauren Kaliumsalzes —20fachen Gewichtsmenge Schwefelsäure von 66° gelöst und in ekühlte Lösung etwas mehr als die einem Molekül entsprechende in gepulverter Braunstein langsam eingerührt. Nach kurzer Zeit e Reaktion, indem sich die Schmelze rein und intensiv blau färbt. ndung der Reaktion rührt man die Masse einige Stunden unter und dann 12—24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gut durch, in die genügende Menge Wasser und kocht nach eventuellem Zu- Bisulfit auf. Aus der filtrierten Lösung wird durch Chlorkalium Kaliumsalz der Pentaoxyanthrachinondisulfosäure abgeschieden. gelingt diese Oxydation auch, wenn man zur konzentrierten schwefel- eung der Tetraanthrachinondisulfosäure 1 Mol. Salpetersäure setzt. allgemeinen Regel folgend, welche wir bei den Oxydationsverfahren ender Schwefelsäure näher kennen lernen werden, daſs diejenigen chinone, die eine Hydroxylgruppe in der Orthostellung zu einer der ruppen enthalten, durch rauchende Schwefelsäure zu Polyoxyanthra- xydiert werden, folgt auch das Oxychrysazin

OH — CO — OH — CO — OH

eht es durch Schwefelsäureanhydrid in ein höher hydroxyliertes ber.

iert man es dagegen mit Schwefelsäure und Braunstein, so kommt ch der Art des Verfahrens zu verschiedenen Anthradichinonen, also mprodukten.

; Oxychrysazin[3] werden z. B. in 200 kg Schwefelsäure gelöst und m Umrühren 12 kg feingepulverter Braunstein von 90% MnO_2- getragen, indem man die Temperatur nicht über 20—25° steigen n gieſst die Schmelze in Wasser, worauf sich dann das Anthra- bscheidet.

endet man aber zur Oxydation 16 kg Braunstein und hält die Tem-

—

[1] .-P. 68123. — [2] D. R.-P. 111919. — [3] D. R-P. 68114.

peratur auf 50—60°, so bekommt man direkt aus dem Oxy[illegible] Chinone der Hexaoxyanthrachinone. (Diese Chinone lassen sich durch [illegible] Säure, also Kochen mit Natriumbisulfit, wie beim vorangehenden V[illegible] Hydroxylderivate, also ebenfalls Polyoxyanthrachinone, überführen.)

Die Azofarbstoffe der Benzidinreihe sind bis zum Jahre 1895 [illegible] nur in der Weise dargestellt worden, dafs man Tetrazodiphenyl, [illegible] diphenoläther u. s. w. auf Phenole Amine oder Amidophenole bezw. Sulfo- oder Karbonsäuren einwirken liefs. Damals[1] wurde ein neu[illegible] fahren zur Darstellung der genannten Azofarbstoffe durch Oxydation [illegible] Moleküle der entsprechenden einfachen Azofarbstoffe, welche sich vom [illegible] u. s. w. ableiten, gefunden. Die Reaktion verläuft hierbei nach [illegible] Gleichung

$$\begin{matrix} HX-N=N-Y \\ HX-N=N-Y \end{matrix} + O = \begin{matrix} X-N=N-Y \\ | \\ X-N=N-Y \end{matrix} + H_2O$$

und ist eine sehr allgemeine, indem X sowohl den Rest des Anili[illegible] als auch denjenigen des o-Toluidins, o-Anisidins u. s. w., also von B[illegible] freier Parastellung und Y sowohl α- wie β-Naphtol- und Naphtyla[illegible] säuren, Salicylsäure u. dgl. bedeuten kann.

Als Oxydationsmittel bewährt sich am besten Braunstein, der [illegible] Lösung des betreffenden Farbstoffes in konzentrierter Schwefelsäure ei[illegible] wird. Je nach der Natur des angewendeten Farbstoffes erfolgt hie[illegible] Reaktion bereits in der Kälte, oder sie mufs durch Wärmezufuhr ([illegible] hitzen auf dem Wasserbade) unterstützt werden. Ihr Fortschreiten ist [illegible] Farbenveränderung der konzentriert schwefelsauren Lösung zu erkennen [illegible] an Stelle der vom Monoazofarbstoff herrührenden, z. B. gelbroten, [illegible] diejenige des entsprechenden Disazofarbstoffs, z. B. eine blaue, auftrit[illegible]

Die Operation ist beendet, sobald successive Proben keine weit[illegible] näherung dieser Färbung an diejenige des anderweit dargestellten Di[illegible] stoffes mehr ergeben. Die Aufarbeitung der in vorbeschriebener Wei[illegible] tenen Reaktionsmischungen erfolgt z. B. in der Art, dafs man sie [illegible] giefst, wobei der rohe Benzidinfarbstoff meist abgeschieden wird, und d[illegible] von etwa unverändert gebliebenem Ausgangsmaterial auf Grund der [illegible] denen Löslichkeit oder Aussalzbarkeit eventuell in Form der betr[illegible] Salze trennt.

So kommt man zu einem roten substantiven Farbstoff aus A[illegible] naphthionsäure, indem man 3,59 Teile von dieser in fein verteilt[illegible] stande in 30 Teile Schwefelsäure von 66° B. einrührt, und nachdem [illegible] Lösung eingetreten ist, mit 2 Teilen Braunstein von 50% Gehalt [illegible] Durch gute Aufsenkühlung wird Sorge getragen, dafs die Temperatur [illegible] nicht übersteigt. Nach ca. zwei Stunden ist die anfangs rote Lösung [illegible] Blauviolett bezw. Blau übergegangen, alsdann wird auf Eis gegos[illegible] aufgearbeitet.

Im weiteren Verfolge dieses eigenartigen Verfahrens zur Darstel[illegible] Azofarbstoffen der Benzidinreihe, welches also auf der oxydativen V[illegible]

[1] *D. R.-P.* 84893.

Moleküle eines einfachen, sich vom Anilin u. s. w. herleitenden Farbaht, wurde gefunden, dafs die Verkettung der beiden einfachen ffmoleküle meist, wenn auch nicht stets, in der Parastellung zur shen Amidogruppe erfolgt.

weiteres Beispiel sei die Oxydation des Farbstoffs Anilin-azo-$\beta_1 \alpha_4$-ıtol-β_3-sulfosäure[1] (alkalisch kombiniert) angeführt. 11,5 Teile von an in 160 Teilen 66 grädiger Schwefelsäure unter Kühlung eingelsdann werden 5,2 Teile Braunstein von 80 % MnO_2 bei einer unter iden Temperatur langsam unter Rühren eingetragen. Die Auferfolgt wie oben, doch empfiehlt es sich, auch hier beim Aufaf Eis dem letzteren behufs Bindung etwa überschüssigen Braunsteins Natriumbisulfit zuzusetzen, dafs die Flüssigkeit zum Schlufs noch nach schwefliger Säure riecht.

hdem anfänglich das Verfahren nur auf Monoazoverbindungen des X·N:N·Y angewandt worden war, zeigte sich weiter, dafs eine ende Oxydation auch bei Dis- und Polyazofarbstoffen ausführbar ı diese sich von den im vorangehenden bezeichneten ersten Com(Radikal X) ableiten. Sowohl 1. sekundäre Disazofarbstoffe[2] des

$$X:N:N.Z.N:N.Y$$

s Radikal eines Mittelkomponenten bedeutet, der weiter diazotierbare verbindungen liefert, z. B. α-Naphtylamin, Anilin); wie 2. primäre bstoffe der Formel

$$\begin{matrix} X.N:N \\ X_1.N:N \end{matrix} > U$$

ıen Endkomponenten bedeutet, welcher einen zweimaligen Eintritt ogruppe gestattet, z. B. m-Phenylendiamin, Resorcin, wo X_1 ein von X ner Komponent ist, wie z. B. Sulfanilsäure, Naphtionsäure); wie ofarbstoffe, welche einem der beiden Typen oder beiden zugleich n, z. B.

$$\begin{matrix} X.N:N \\ X_1.N:N.Z.N:N \end{matrix} > U,$$

m m-Phenylendiamin abgeleitete Diazofarbstoffe liefern durch oxyrkettung zweier Moleküle mittels des oxydablen Radikals X Farb-Benzidinreihe.

Oxydation eines Farbstoffes des Typus 1 wurde z. B. folgenderart t:

Teile Amidoazobenzol-azo-β-naphtoldisulfosäure werden in 150 Teilen rter Schwefelsäure bei -5^0 eingerührt. Nach erfolgter Lösung nter fortgesetztem Rühren und Kühlen 3,0 Teile Braunstein von ı gemahlen eingetragen. Sobald die anfänglich gelblichrote Farbe der ı ein Violett übergegangen ist, wird auf Eis gegossen, welchem zur eines etwaigen Überschusses an Mangansuperoxyd Natriumbisulfit ist. Die abgeschiedene neue Farbstoffsäure wird abfiltriert, ins lz übergeführt und dieses durch Umlösen gereinigt.

---

[1] *D. R.-P.* 87976. — [2] *D. R.-P.* 88595.

Während dieses Verfahren der Natur der Sache nach Farb-
Benzidinreihe aus zwei gleichen Molekülhälften, also symmetrisch ko-
Moleküle, liefern mufs, kann man auf diesem Wege der Oxydation
an Stelle je zweier Moleküle des Ausgangsmaterials ein Gemisch[1]
Moleküle zweier voneinander verschiedener Azokörper der Anilinr-
freier Parastellung) verketten, z. B. nach folgenden Gleichungen:

$$+\begin{array}{l} X.N:N.Y \\ X_1.N:N.Y_1 \end{array} + O = \begin{array}{l} X.N:N.Y \\ | \\ X_1.N:N.Y_1 \end{array} + H_2O$$

$$+\begin{array}{l} X.N:N.Z.N:N.Y \\ X_1.N:N-Y_1 \end{array} + O = \begin{array}{l} X.N:N.Z.N:N.Y \\ | \\ X_1.N:N.Y_1 \end{array} + H_2O.$$

Die Ausführung des Verfahrens entspricht ganz den vorangehend b-
benen. Man löst also z. B. 9 Teile Anilin-azo-β_1-amido-α_4-naphtol-
säure und 9 Teile o-Toluidin-azo-α_1-naphtylamin-α_2-sulfosäure in konz-
Schwefelsäure, oxydiert mit 9 Teilen Braunstein u. s. f.

Die Braunsteinoxydation, zu der wir jetzt kommen, zeigt uns a-
die schützende Wirkung eines grofsen Schwefelsäureüberschusses auf
gruppen, die wir vom Nitrieren her kennen.

10 kg 1,5-Diamidoanthrachinon[2] werden nämlich in 300 kg S-
säure von 60° B. eingerührt und durch langsames Eintragen von 15
gepulvertem Braunstein von 90% MnO_2-Gehalt oxydiert, wobei ma-
trägt, dafs die Temperatur sich zwischen 30 und 40° bewegt. Die S-
färbt sich zuerst dunkelgrün und schliefslich dunkelblau. Nachdem d-
dation beendet ist, was nach ca. 4—5 Stunden der Fall zu sein pfl-
die Schmelze in 2000 Liter Wasser, dem man 20 kg Natriumbisulf-
von 30° B. zugesetzt hat, eingetragen. Dieser Zusatz bewirkt hier
die Reduktion von Chinongruppen zu Hydrochinongruppen und hind-
Braunstein an Oxydationswirkungen in der verdünnten Lösung. Man
nun zum Kochen, filtriert und wäscht neutral. Aus dem schwarz g-
Niederschlage wird das Diamidoanthrachryson durch Ausziehen m-
dünnter Natronlauge isoliert. Der nach dem Behandeln mit verdünnt-
kali bleibende Rückstand besteht der Hauptmenge nach aus p-Di-
anthrarufin. Man erhält letzteres durch weiteres Auskochen mit Alk-
schliefsliches Umkrystallisieren aus Nitrobenzol rein.

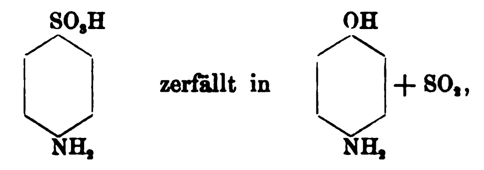
Wir kommen nun zu einer weiteren höchst merkwürdigen Leistu-
Braunsteins in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure, die der der
schmelzen entspricht, indem er die Sulfogruppe mancher aromatisch-
bindungen durch Hydroxyl ersetzt, dabei aber, wohl infolge der grofsen
Schwefelsäure, die nebenbei vorhandene Amidogruppe unverändert läfs

Wie nämlich Vidal[3] gefunden hat, wird in aromatischen Ami-
säuren, wenn man sie in konzentrierter Schwefelsäure löst, und Bra-
(Bleisuperoxyd, Bariumsuperoxyd u. s. w.) hinzufügt, die Sulfogruppe
die Hydroxylgruppe ersetzt, wobei sich schwefligsaures Gas entwickelt. M

---

[1] *D. R.-P.* 88595. — [2] *D. R.-P.* 106034. — [3] *Franz. Brev.* 275863.

:g p-Amidobenzolsulfosäure mit 350 kg Schwefelsäure von 66° B. ıgansuperoxyd. Hat man sodann auf 60° erwärmt, so schreitet 'on selbst fort, und die sich stark aufblähende Masse erstarrt
Man löst hernach in wenig Wasser und fällt aus dem Filtrat ırch Alkali. Erneutes Filtrieren führt zur Lösung von p-Amido-



Eindampfen auskrystallisiert. Ebenso verläuft die Reaktion ›enzolsulfosäure, Naphtionsäure, α- und β-Naphtylaminsulfo-

eine ältere Beobachtung über den Einfluſs von konzentrierter und Braunstein auf das Benzol selbst, die ja von vornherein offen läſst. Als CARIUS[1] nämlich Kolben mit einem völlig nisch von 600 g reiner Schwefelsäure und 120 ccm Wasser, und 100 g fein gepulvertem Braunstein beschickte und diese sich eine Emulsion bildete — wobei er durch Einstellen in sorgte, daſs die Temperatur nicht über 20° stieg —, hatten igen Tagen namentlich folgende Oxydationsprodukte gebildet: Benzoesäure und Phtalsäure. Eine sichere Erklärung dieses bisher nicht gegeben worden.

'endbarkeit von Braunstein als Oxydationsmittel in Gegenwart ›ehen wir aus folgendem:
rzki und SIMON[2] fanden, läſst sich das asymmetrische Diamido- $C_{12}H_{13}N_3$ nicht zum Amidophenazin oxydieren. Unter dem neisten Oxydationsmittel nimmt die Lösung der Base eine ırbung an. Der entstandene Körper zeigt jedoch nicht die s Amidophenazins. Die Darstellung eines faſsbaren Oxydations- ıng erst, als sie die Oxydation in ammoniakalischer Lösung ie verfuhren dabei in der Weise, daſs 5 g Diamidodiphenylamin- ɜm Wasser gelöst und mit 5 g konzentriertem Ammoniak und tigem Weldonbraunstein versetzt wurden. Die Flüssigkeit ward ɾhitzt und nach einstündigem Kochen heiſs abfiltriert. Beim den sich braunrote glänzende Krystallblätter ab. Die gebildete ın Menge etwa 50% der angewendeten Base betragen mochte, wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol rein erhalten werden. eigte, daſs die Formel des Oxydationsproduktes $C_{12}H_{10}N_2O$ ist. :h sei noch erwähnt, daſs DONATH[3] fand, daſs Alkohol, welcher über auf 150 bis 360° erhitzten Braunstein geleitet wird, Aceton übergeht.

}. 51. — [2] *B.* 26. 2973.
}88. 1191.

Brom.

Brom wird sowohl in wässeriger als auch in alkalischer Lö[sung zu]
Oxydationen verwendet und liefert oftmals Produkte, welche mit [anderen]
Mitteln nicht zu erhalten sind.

Giefst man Brom in Natronlauge, so erhält man die gelbliche, [zu Oxy-]
dationen geeignete alkalische Lösung. Da sie sich bei der Oxyda[tion ent-]
färbt, hat man hierin ein bequemes Mittel, um zu sehen, ob sie [überhaupt]
einwirkt, indem man von ihr tropfenweise zu einer Probe der zu oxyd[ierenden]
Substanz zusetzt. Von ganz besonderem Werte erweist sich die Brom[lauge]
als Abbaumittel, um von Amiden zu kohlenstoffärmeren Aminen zu k[ommen.]
Von dieser Reaktion hat die Synthese des Indigo, wie sie die badische [Anilin-]
und Sodafabrik ausführt, ihren Ausgang genommen. Sodann hat [sie zu]
glänzenden Resultaten in der Zuckergruppe geführt, und weiter ist [sie be-]
sonders brauchbar als Mittel zur Dehydrogenisation hydrierter Benz[oe-]
säuren.

Bevor wir zu diesen drei wichtigsten Erfolgen der Bromoxydati[on über-]
gehen, wollen wir einige Einzelfälle, in denen sie sich ebenfalls bew[ährt hat,]
anführen.

Rosenthal[1] löste 3,5 g Propylenpseudothioharnstoff in 200 ccm [Wasser,]
neutralisierte mit Bromwasserstoffsäure und fügte 500 ccm Bromwasser [hinzu,]
die eine Fällung hervorriefen. Dann ward so lange auf dem Wa[sserbade]
erwärmt, bis die Lösung wieder klar geworden war und nur durch [über-]
schüssiges Brom rötlich gefärbt erschien. Nach dem Eindunsten lie[ferte]
sie einen Sirup, der in wenig heifsem Wasser gelöst wurde, aus de[m sich]
beim Stehen Krystalle von β-Methyltaurokarbaminsäure ausschieden. [Aus-]
beute 2,4 g.

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-S \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CH_2 \quad NH \end{array} \!\!>\! C{=}NH + H_2O + O_2 = \begin{array}{l} CH_3-CH-SO_3H \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CH_2-NH-CO-NH_2 \end{array}.$$

Man kann aber bei dieser Art der Oxydation sehr leicht zu brom[haltigen]
Körpern kommen, wie es Prager[2] bei einem Oxydationsversuch von α-[?]
propylen-ψ-thioharnstoff erging.

Behrend und Roosen[3] übergossen 4 g Isobarbitursäure mit [...]
Wasser und fügten unter lebhaftem Umrühren so lange Brom zu, bis blei[bende]
Rotfärbung eintrat. Aus der Lösung erhält man quantitativ teils durch [Aus-]
krystallisieren, teils durch Verdunsten über Schwefelsäure, das Oxyd[ations-]
produkt, die Isodialursäure

$$C_4H_4N_2O_3 + Br_2 + 3\,H_2O = \underset{\text{Isodialursäure}}{(C_4H_4N_2O_4 + 2\,H_2O)} + 2\,HBr.$$

Fischer und Hess[4] oxydierten Methylindol durch Natriumhypo[bromit]
zu Methylpseudoisatinsäure; dabei bildet sich zuerst ein Halogenderiv[at des]
Methylindols, welches aber bei der Behandlung mit alkoholischem Kali
in ein Salz der Methylpseudoisatinsäure übergeht.

---

[1] *B.* 22. 2987. — [2] *B.* 22. 2993. — [3] *Ann.* 251. 242. — [4] *B.* 17. 563.

ıen mit Brom in alkalischer Lösung vermögen geradezu quan-
ıufen, wie es die Angaben eines Patentes erweisen.[1] Danach
ile Benzylidenaceton mit einer Lösung von 48 Teilen Brom in
›rozentiger Natronlauge auf dem Wasserbade gelinde erwärmt;
Flüssigkeit keine unterbromige Säure mehr nachgewiesen werden
h die Umsetzung in Zimmtsäure vollzogen; sie verläuft nach

$$O.CH_3 + 3NaOBr = C_6H_5CH:CH.COONa + CHBr_3 + 2NaOH.$$

chbarkeit der Bromoxydation zur Gewinnung von krystallisierten
dukten aus Zucker hat HLASIWETZ[2] aufgefunden. Er erhitzte
ıcker mit 4 Mol. Brom und Wasser im Einschlußrohr auf 100°,
nach durch Silberoxyd oder Bleioxyd, entfernte das gelöste
em Filtrat durch Schwefelwasserstoff und konnte die Säure
Form ihres Ammoniaksalzes krystallisiert erhalten. Später[3]
dann selbst krystallisiert und stellte die Zusammensetzung der
ıylensäure" als der Formel $C_6H_{10}O_7$ entsprechend fest. Auch
.[4] erhielt auf diesem Wege aus Rohrzucker mittels Brom eine
'7. BLOMSTRAND[5] hat zu gleicher Zeit wie HLASIWETZ Oxy-
e mit Brom, und zwar auch an Körpern, denen wir jetzt einen
ıtomkomplex zuschreiben, gemacht. Seine Anschauungen über
:ung auf diese, die dabei in Säuren übergehen sollten, sind jetzt
›risch interessant.
hat aber erst den wahren Wert dieses Oxydationsmittels für
ıg der Verhältnisse und für Synthesen in der Zuckergruppe
die beste Art seiner Verwendung für diesen Zweck festgestellt.
nit MEYER[6] zur Laktobionsäure, als sie 1 Theil Milchzucker in
er lösten und dazu bei Zimmertemperatur 1 Theil flüssiges Brom
terem Umschütteln löste sich das letztere im Laufe von 24 bis
Nach weiteren 2 Tagen wird der gröfsere Teil des unveränderten
· lauwarmen Lösung durch einen starken Luftstrom ausgetrieben,
lurch Einleiten von Schwefelwasserstoff $Br_2 + H_2S = 2HBr + S$
tiger Kühlung zu Bromwasserstoff reduziert. Der gröſste Teil
rurde durch Kochen mit Bleiweiſs, der Rest mit Silberoxyd
h nochmaliger Behandlung mit Schwefelwasserstoff bleibt schlieſs-
t, welches die Laktobionsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$ enthält.
innung der Glycerose, also eines synthetischen Kohlehydrats,
auf folgende Weise: Er löst 10 g Glycerin und 35 g krystalli-
60 ccm warmem Wasser, kühlt auf Zimmertemperatur ab und
rom hinzu. Dieses löst sich beim Umschütteln, und sofort be-
rickelung von Kohlensäure; die Reaktion ist nach einer halben
t $C_3H_8O_3 + O = C_3H_6O_3 + H_2O$, und jetzt enthält die Lösung
ıge von FEHLINGsche Lösung reduzierender Glycerose $C_3H_6O_3$.
· Lösung mittels Phenylhydrazin als Glycerosazon zu isolieren,

21162. — [2] *Ann.* 119. 281. — [3] *Ann.* 122. 109.
). 193. — [5] *Ann.* 123. 250 (1862). — [6] *B.* 22. 362.
125 u. 20. 3385.

ist eine sehr schwere Aufgabe. Dagegen fand er in der Behandl
Bleiglycerat mit trockenem Brom einen **Ersatz des Oxydationsverf**
welches ihm fast reine Glycerose in befriedigender Ausbeute lieferte.

$$C_3H_6O_3Pb + 2Br = C_3H_6O_3 + PbBr_2.$$

Das Bleiglycerat, in welchem also an der Stelle der wegzuoxyd
Wasserstoffatome sich Metall befindet, dessen Vereinigungsbestreben m
Halogen durch eine verhältnismäſsig einfache Umsetzung zu dem Prod
kommen gestattet, welches der Oxydationsprozeſs nur schwierig liefert,
er durch Einwirkung von bei 100° getrocknetem Bleihydroxyd auf 85p
tiges Glycerin in der Siedehitze, Ausfällen mit Alkohol u. s. w.

Bei Arbeiten, in denen er von Hexosen zu Pentosen zu kommen
oxydierte Ruff[1] das erste Oxydationsprodukt der Glukose $C_6H_{12}O_6$ die Gl
säure $C_6H_{12}O_7$ in Form ihres Calciumsalzes durch Brom in Gegenwart
Bleikarbonat zur Arabinose $C_5H_{10}O_5$, deren Nachweis in Form des O
wir gleich mit angeben wollen.

30 g glukonsaures Calcium wurden in 600 ccm Wasser gelöst und
30 g Brom und 100 g Bleikarbonat, die mit 300 ccm Wasser aufgeschl
waren und zur Bindung der entstehenden Bromwasserstoffsäure dienten,
gewöhnlicher Temperatur weggestellt. Bei öfterem Umschütteln löste
das Brom rasch auf und war nach ca. 10 Stunden völlig verschwu
Vom ausgeschiedenen Bromblei wurde abfiltriert und das gelöste Brom
Silberoxyd entfernt. Die so erhaltene Lösung wurde im Vakuum
ca. 150 ccm eingedampft, mit neutralem Bleiacetat und Bleiessig von
dadurch fällbaren Säuren und dann wieder mit Schwefelwasserstoff vom
befreit und nun im Vakuum zum Sirup eingeengt, aus dem die Essig
mit Äther ausgewaschen wurde. Der Sirup wurde in Wasser gelöst
mit einer alkoholischen Hydroxylaminlösung versetzt, die aus 6,0 g Hydr
aminchlorhydrat bereitet war. Nach einigen Stunden wurde der Überl
an Hydroxylamin durch Quecksilberoxyd zerstört, das Quecksilber
mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Flüssigkeit von neuem im Va
vollständig eingedampft. Der Sirup wurde mit 200 ccm warmem 96p
tigem Alkohol aufgenommen, wodurch die noch vorhandenen Calcium
gröſstenteils entfernt wurden, wieder eingedampft und wieder mit wenig
lutem Alkohol aufgenommen. Aus dieser Lösung krystallisierte das
Arabinoseoxim.

Reformatzky[2] ist es nicht gelungen, das erste Oxyd des fünfwe
Alkohols aus Diallylkarbinol $C_7H_{11}O(OH)_3$ nach dieser Methode weiter zu
dieren. Vielleicht wäre zur Durchführung der Oxydation nötig, von
geeigneten Derivat dieses Karbinols auszugehen.

Kiliani und Kleemann[3] oxydierten auf dem gleichen Wege S
zucker zu Glukonsäure. Sie versetzten dazu eine kalte Lösung von 1
Stärkezucker in 5 Teilen Wasser mit 2 Teilen Brom und lieſsen
häufigem Umschütteln ca. 36 Stunden stehen, nach welcher Zeit alles f
Brom verschwunden war. Hierauf erhitzten sie die Flüssigkeit unt

---

[1] *B.* 31. 1574. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 41. 71. — [3] *B.* 17. 1298.

Rühren über freier Flamme bis zum Verschwinden des Brom-
Nach dem Erkalten verdünnten sie wieder auf das ursprüngliche
estimmten in einem abgemessenen Teil der Flüssigkeit den Brom-
echneten hieraus, wieviel Bleikarbonat zur Neutralisation der ge-
mwasserstoffsäure nötig sei, und fügten diese Quantität in kleinen
zu der in einem Kolben befindlichen kalten Flüssigkeit, welche
ner Schale auf freiem Feuer auf die Hälfte eingedampft wurde.
Stunden filtrierten sie vom Bromblei ab, das mit kaltem Wasser
hen wurde. Zum mit Wasser verdünnten Filtrat giebt man nun-
al aufgeschlemmtes Silberoxyd, bis alles noch vorhandene Brom
gefällt ist, entfernt nach erneutem Filtrieren Reste von Silber und
Schwefelwasserstoff, und kocht die Lösung der jetzt als solche in
denen freien Glukonsäure mit kohlensaurem Kalk, wonach beim
ler durch Eindampfen konzentrierten Flüssigkeit, wenn man 100 g
er in Arbeit genommen hat, sich etwa 70 g rohes glukonsaures
$(C_6H_{11}O_7)_2Ca$ ausscheiden.

die Bromoxydation auch für den Amidozucker das Glukosamin
NH_2 erfolgreich verwendbar ist, haben Fischer und Tiemann[1]
Um aus ihm die Chitaminsäure $C_6H_{11}O_6.NH_2$ darzustellen, versetzt
Auflösung von 50 g bromwasserstoffsaurem Glukosamin in 500 ccm
mit 100 g Brom und überläſst das Gemisch bei Zimmertemperatur
eit in einer gut verstöpselten Flasche sich selbst. Bei öfterem Um-
geht das Brom nach einigen Tagen in Lösung. Man fügt dann
zu Zeit soviel Brom hinzu, dass ein kleiner Teil desselben immer
bleibt. Nach 2—3 Wochen wird die dunkelrote Flüssigkeit in einer
er freiem Feuer erhitzt, bis die Entfärbung der Lösung das Ent-
lles freien Broms anzeigt. Man läſst sodann erkalten, wobei das
ene Glukosaminbromhydrat zum grösseren Teil auskrystallisiert.
a abfiltrierte Flüssigkeit wird mit Wasser auf ca. 500 ccm verdünnt
fs Entfernung der Bromwasserstoffsäure zuerst mit gefälltem Blei-
und sodann mit feuchtem Silberoxyd geschüttelt. Man filtriert und
Rückstände mit Wasser aus. Dabei gehen etwas Blei und erheb-
engen von Silber in Lösung. Die in der Flüssigkeit vorhandenen
den organischen Verbindungen bewirken, daſs sich ein Teil des
Metalles alsbald wieder abscheidet, wodurch eine Braunfärbung des
veranlaſst wird. Die Ausbeute an Chitaminsäure wird durch die
e partielle Reduktion der gelösten Silberverbindungen nicht beein-
Man entfernt aus dem Filtrat, gleichgültig, ob dasselbe sich braun
r nicht, die gelösten Schwermetalle durch Ausfällen mit Schwefel-
f.

der gereinigten Lösung scheidet sich die Chitaminsäure bei gut ge-
peration bereits während des Eindampfens in Krystallen ab.

kommen nun zur Dehydrogenisation hydrierter Benzolkarbonsäuren
om, welche Einhorn und Willstätter[2] aufgefunden haben.
Baeyer hat schon in seinen zahlreichen Arbeiten über die hydrierten
ls Oxydationsmittel für diesen Zweck konzentrierte Schwefelsäure,

---

[1] 27. 142. — [2] *Ann.* 280. 91.

verdünnte Schwefelsäure und gefälltes Mangansuperoxyd, sowie eine al-
Ferricyankaliumlösung und Addition von Brom nebst nachheriger Ab-
von Bromwasserstoff benutzt. Die Behandlung mit konzentrierter Sc-
säure ermöglichte den Abbau der Hexahydromellithsäure zur Ben-
Die übrigen Oxydationsmittel liefsen sich hauptsächlich bei Dihydr-
dikarbonsäuren anwenden, die allgemein leicht in aromatische Karbo-
überzuführen sind, speziell Ferricyankalium auch bei einigen Tetrahydr-
MARKOWNIKOFF hat Hexahydrobenzoesäure durch Erhitzen mit entw-
Kupfervitriol zu Benzoesäure oxydiert, während ihm diese an sich bl-
bequeme Methode bei den Hexahydrotoluylsäuren versagte. Währ-
v. BAEYER die Tetrahydrophtalsäuren durch Kochen mit Ferricyankal-
alkalischer Lösung zu Terephtalsäure zu oxydieren vermochte, konst-
EINHORN und WILLSTÄTTER, dafs die Tetrahydro-p-toluylsäuren bei
Behandlung mit Ferricyankalium nicht angegriffen werden. Bei ihr-
mühungen um eine brauchbarere Methode fanden sie dann, dafs sich
Abspaltung des addierten Wasserstoffs bei der Δ^1-Tetrahydroparatolu-
durch Erwärmen mit Salpetersäure oder Erhitzen mit Jod erzielen lie-
nur mit sehr schlechter Ausbeute an Oxydationsprodukt. Dagegen
es ihnen durch Erhitzen mit Brom und zwar mit der theoretischen
von 4 Atomen die Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure und die Δ^1-Tetrahydrotere-
säure unter Abspaltung von Bromwasserstoff fast glatt in p-Toluylsäure
Terephtalsäure überzuführen. Bei perhydrierten Säuren wie z. B. der
hydro-p-toluylsäure lieferte dieses rasch und bequem ausführbare Ve-
unter Verwendung von 6 Atomen Brom ebenso befriedigende Resultate.

Zur Dehydrogenisation der Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure wurden zur g-
Wägung der anzuwendenden Bromquantität ausgezogene Glaskügelchen
mit Brom gefüllt, zugeschmolzen und gewogen. Auf die so bestimmte
wurde die erforderliche Quantität der Säure, also 1 Molekül Tetra-
säure auf 4 Atome Brom, berechnet und zusammen mit dem Kügelc-
das Einschlufsrohr gefüllt. Nach dem Zuschmelzen wurde das Bromkü-
durch Schütteln zertrümmert. Nach zweistündigem Erhitzen auf 200°
Entfärbung eingetreten. Das Reaktionsprodukt war gröfstenteils krystall-
Es wurde mit Soda aufgenommen, und erwies sich nach nötiger Reinigu-
p-Toluylsäure. Ausbeute 0,72 g aus 0,75 g Tetrahydrosäure. Sie w-
wenig halogenhaltig. Zu dessen Entfernung wurde sie einige Stunde-
dem Wasserbade mit Natriumamalgam behandelt, welches das Halogen h-
nahm, die p-Toluylsäure aber nicht angreift.

Dieses Verfahren ist also ein Ersatzverfahren für die Oxydation.
statt den Wasserstoff aus den hydrierten Verbindungen, wie es vorh-
schehen war, in Form von H_2O wegzuoxydieren, wird er hier als Brom-
stoff herausgenommen.

Dagegen beruht der Abbau von Amiden zu kohlenstoffärmeren A-
und Nitrilen auf einer durch das Brom herbeigeführten Oxydation in
lischer Lösung. Er ist von HOFMANN[1] aufgefunden worden. So
man aus dem Amid der Nonoxylsäure (aus Ricinusöl) das zugehörige
nitril, wenn man entsprechend der Gleichung

---

[1] *B.* 14. 2725.

$)-NH_2 + 3Br_2 + 8NaOH = C_7H_{15}-CN + 6NaBr + Na_2CO_3 + 6H_2O$

ıng von 3 Mol. Brom und 1 Mol. Amid schnell in 10prozentige e fliefsen läfst, bis zur Bildung einer gleichmäfsigen gelben umschüttelt und alsdann das gebildete Nitril[1] mit Wasserdampf Ausbeute höchstens 25—30 %. (Läfst man das Oktonitril n mit dem gleichen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure stehen in Wasser, so erhält man das zugehörige Oktylamid, siehe Seite 693).
der Reihe mit 5 Kohlenstoffatomen an, entstehen direkt Amine, ommt man sehr bequem zum Methylamin[2] folgenderart. Eine von Acetamid und Brom (1 Mol. auf 1 Mol.) wird mit 10prozentiger bis zur Gelbfärbung versetzt. Nachdem die dreifache Menge Kali-iner Retorte auf 60—70° erwärmt ist, läfst man erstere Lösung lang-afsen, so dafs keine wesentliche weitere Temperaturerhöhung eintritt. —15 Minuten ist die Umsetzung beendet, wobei durch Destillation m Feuer das Methylamin, welches man zweckmäfsig in Salzsäure übergetrieben wird. Ausbeute 87 % der Theorie.
in der aromatischen Reihe ist das Verfahren brauchbar. Benzamid ı Anilin über. Weiter ist nach HOFMANN[3] das bequemste Ver-r Darstellung von Benzylamin $C_6H_5-CH_2-NH_2$ folgendes. Das ıwirkung von Benzylchlorid auf Cyankalium erhaltene Nitril löst chwefelsäure. Durch Ausfällen mit Wasser erhält man das Amid ylessigsäure $C_6H_5-CH_2-CO.NH_2$. Von diesem übergiefst man it 1 Mol. Brom und setzt alsdann unter Umschütteln eine 5pro-ösung von Brom und Alkali zu, worauf beim Durchleiten von npf reichliche Mengen von Benzylamin übergehen, das, wie alle so Körper, ein wenig bromhaltig ist.
ER[4] hat nach dem gleichen Verfahren Pikolinsäureamid C_5H_4N- in α-Amidopyridin $C_5H_4N.NH_2$ übergeführt.
Untersuchungen HOFMANNS hatten also die eigenartige Wirkung : Bromlösungen auf Amide kennen gelehrt. HOOGEWERF und P[5] fanden dann im Jahre 1890, dafs es auf diesem Wege auch 'htalsäureimid in Anthranilsäure überzuführen. Mit der Phtalsäure ngsmaterial für die Anthranilsäure war, wie BRUNCK[6] mitteilt, als ür die Indigosynthese, die von dieser Säure auszugehen beabsichtigt, das Naphtalin und damit erst die sichere Grundlage für die grofse ikation gewonnen. Denn vom Naphtalin, dem Ausgangsmaterial ıtalsäure, dessen Überführung in dieselbe wir bei den Schwefelsäure-m finden, stehen genügende Mengen zu Gebote, um der Herstellung lichem Indigo die nötige Menge Rohmaterial zu sichern. Das zweite durchgeführte Verfahren, das vom o-Nitrobenzaldehyd und damit vom geht, ist dagegen hinsichtlich der darstellbaren Indigomenge von dem 'hältnismäfsig beschränktem Mafsstabe zu habenden Toluol abhängig.
OFMANNS Arbeit aus dem Jahre 1882 über den Abbau von Ausgang der Darstellung des synthetischen Indigo ge-

—

17. 1407. — [2] *B.* 15. 765. — [3] *B.* 18. 2738. — [4] *M. Ch.* 15. 172.
ueil des trav. chim. des Pays-bas 10. 6.
18. Sonderheft zur Einweihung des Hofmannhauses, Seite LXXIX.

worden. Weiterhin[1] sagt BRUNCK dann, dafs für die Oxydation des imids zu Anthranilsäure grofse Mengen Chlor erforderlich sind, weshalb in der Technik diese Oxydation mit alkalischer Chlorlösung ausgeführt

Bromsäure.

Die Bromsäure scheint bisher für Oxydationszwecke organischer kaum Verwendung gefunden zu haben. FEIT und KUBIERSCHKY[2] sagen ihr, dafs sie zwar viele organische Stoffe in Kohlensäure und überführt, andere hingegen nicht völlig verbrennt, sondern anders oxydiert. Für ihre oxydierende Kraft führen sie an, dafs sie teilten Schwefel sehr energisch zu Schwefelsäure oxydiert. Setzt nämlich zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Kalium eine verdünnte Polysulfidlösung, so entsteht eine milchige Trübung von geschiedenem Schwefel. Dieser wird aber in wenigen Sekunden auch Erwärmen oxydiert; Chlorsäure, Chromsäure, Permanganat, Salpetersäure, wasser und Wasserstoffsuperoxyd bewirken dagegen eine völlige Oxydation erst nach längerem Digerieren in der Wärme. Danach sind vielleicht erfreuliche Erfolge bei besonders schwer oxydierbaren organischen zu erzielen.

Chlor.

Chlor kann zu den gleichen Oxydationsprodukten wie Brom führen. schieht doch der technische Abbau des Phtalimids zur Anthranilsäure, wir soeben erfuhren, mittels Chlor in alkalischer Lösung. Weiter z. B. HLASIWETZ und HABERMANN,[3] vom Traubenzucker ausgehend, mit Hilfe Glukonsäure. Zu ihrer Gewinnung leiteten sie mehrere Tage lang eine verdünnte, aus 100 g Substanz bereitete Traubenzuckerlösung Chlor. Nachdem der Überschufs desselben durch einen Luftstrom weggesogen entchlorten sie die Flüssigkeit mittels Silberoxyds, und durch Absättigen Filtrats mit den Karbonaten des Bariums, Cadmiums, Calciums und kamen sie zu den entsprechenden Salzen der Glukonsäure $C_6H_{12}O_7$. Auch Gewinnung dieser Säure mittels Brom kennen wir bereits, und da das giefsen flüssigen Broms weit bequemer als das Einleiten von Chlorgas wird man im Laboratorium, wenn die Wirkung die gleiche ist, Brom vorziehen.

ZINCKE und KÜSTER oxydierten die $\gamma:\gamma$-Hexachlor-R-pentenoxykarbonsäure

$$\begin{matrix} CCl-CCl_2 \\ \| \\ CCl-CCl_2 \end{matrix} \!\!> C.OH.COOH$$

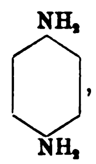
in der Art, dafs sie sie in kaltem Wasser lösten, Chlor einleiteten und Flüssigkeit dann langsam im Wasserbade unter weiterem Einleiten des erwärmten. Bald tritt milchige Trübung ein, man erhitzt noch kurze und läfst dann erkalten, wobei sich eine krystallinische Masse absetzt, sich aus Benzin umkrystallisieren läfst. Sie stellt in fast quantitativer beute das zur Säure gehörige Keton dar.

[1] *B.* 33. Sonderheft zur Einweihung des Hofmannhauses, Seite LXXXII.
[2] *Ch. Z.* 1891. 351. — [3] *Ann.* 155. 123.

oxydative Wirkung von Chlor in statu nascendi siehe beim

Chloranil.

stellt man sich am besten nach folgender Angabe GRÄBES[1]
ode, die uns eine unter Eliminierung zweier Amidogruppen
chzeitig oxydierende und chlorierende Wirkung von Chlor in
kennen zu lernen Gelegenheit giebt.
saures p-Phenylendiamin werden mit 250 ccm Wasser und
Salzsäure übergossen, oder man wendet 60 g gepulvertes
in



Salzsäure und 170—180 ccm Wasser an. Das reichlich grofs
fäfs stellt man in Wasser von Lufttemperatur und fügt nun
250 g Kaliumchlorat hinzu, welches am besten grob krystalli-
verfährt man dabei so langsam, dafs die Temperatur anfangs
5—40° steigt und sich später auf 20—30° hält. Am besten
so ein, dafs man das Kaliumchlorat im Laufe eines Tages
läfst dann über Nacht stehen und erwärmt am folgenden Tage
gender Temperatur allmählich auf 100°, bis alles Chlorat zer-
uf filtriert man das Chloranil, Tetrachlorchinon,

es gut mit heifsem Wasser aus. Auf diese Art werden etwa
loranil erhalten, ein Gemisch von Tetrachlorchinon mit etwas

nil ist ein sehr mildes Oxydationsmittel.
zt es in Alkohol,[2] Eisessig[3] oder Äther gelöst, bezw. in alko-
Essigsäure angesäuerter Lösung. Dieses ist vielleicht ein be-
; desselben, da nicht viele Oxydationsmittel in alkoholischer
Lösung verwandt werden können. Da es aufserdem auch bei
uren brauchbar ist, findet es in den Laboratorien vielleicht
lung, als es verdient.
ten v. MILLER und PLÖCHL,[4] nachdem Bleisuperoxyd, Brom
nicht zum Ziele geführt hatten, die ätherische Lösung einer
einer ätherischen Chloranillösung, woraus alsbald eine tiefblaue
d. Nach einiger Zeit schieden sich kupferglänzende Flocken

28. — [2] *B.* 20. 515. — [3] *B.* 19. 760. — [4] *B.* 24. 1707.



aus, während das Filtrat davon grünen Farbstoff enthielt, der beim V[illegible] des Äthers in schön grünen Krusten zurückblieb, die für die Analyse g[illegible] rein waren.

LADENBURG[1] kochte 8 g Hydrotropin in wässeriger Lösung mit 1[illegible] Chloranil unter Rückflufskühlung so lange, bis das Oxydationsmittel [illegible] ständig verschwunden war. Dann wurde vom zurückgebliebenen C[illegible] und dem bei der Oxydation aus ihm gebildeten Chlorhydrochinon [illegible] angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand ward mit [illegible] lauge stark übersättigt und wiederholt mit grofsen Mengen Äther ausge[illegible] Nach der Destillation des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl, das in S[illegible] gelöst und mit Goldchlorid gefällt wurde. Nach mehrfachem Umkrystall[illegible] aus salzsäurehaltigem Wasser bildete das Goldsalz grobkörnige Kryst[illegible]

Chloranil kann auch zur Gewinnung von Farbstoffen aus Diaminen [illegible] So erhält man durch Erhitzen von 3 kg p-Phenylendiamin[2] mit 1 kg [illegible] anil auf 150°, wenn man die Temperatur später allmählich auf 170[illegible] steigert, einen grünen Farbstoff. Die Oxydation ist beendet, sobald [illegible] Probe in verdünnter Salzsäure mit grüner Farbe löst. Die erkaltete S[illegible] wird gemahlen, durch Auskochen mit Wasser vom überschüssigen, [illegible] Reaktion getretenen p-Phenylendiamin befreit, in verdünnter Salzsäure [illegible] und aus dem Filtrat der Farbstoff durch Aussalzen isoliert.

Früher hat es mehr als jetzt, wo billigere Mittel zu Gebote stehen [illegible] in der Technik zur Oxydation von Leukobasen gedient.

Dazu soll man Leukobasen[3] mit dem halben bis gleichen Gewicht [illegible] anil innigst mischen und längere Zeit auf 50—60° erwärmen. Die [illegible] Basen der Rosanilinreihe sind dann in Farbstoffe übergegangen, die man so gewinnt, wie es für das Endprodukt des auf diesem Wege oxy[illegible] Dimethylanilins[4] empfohlen wird. Man kocht nämlich die erhaltene [illegible] mit Natronlauge aus, löst die zurückbleibende Base in Salzsäure, f[illegible] der Lösung den Farbstoff mit Kochsalz oder ähnlichem, und reinigt [illegible] Umlösen.

Auch Malachitgrün[5] entsteht durch Erwärmen des von Chlorzink be[illegible] Kondensationsproduktes von Benzaldehyd und Dimethylanilin (siehe Seite [illegible] mit $^1/_2$—1 Teil Chloranil auf 50—60°. Aus der Farbstoffschmelze [illegible] auch hier durch warme verdünnte Natronlauge das Chloranil, resp. sein [illegible] duktionsprodukte, gechlorte Hydrochinone, entfernt.

Nach LEVI wird die Leukobase des Thiophengrüns, das Tetram[illegible] diamidodiphenylthienylmethan, durch eine alkoholische Lösung des Chl[illegible] in Thiophengrün übergeführt.

Chlorjod.

Chlorjod ist von POIRRIER und CHAPPAT[6] zur Oxydation von [illegible] anilin empfohlen werden. Man verwendet es entweder, nachdem es m[illegible] 5—6fachen seines Gewichtes an Wasser versetzt ist, oder benutzt ein d[illegible] erzeugendes Gemisch. Nach der Spezialvorschrift sollen 100 Theile [illegible]

[1] *B.* 26. 1062. — [2] *D. R.-P.* 49969. — [3] *D. R.-P.* 11412.
[4] *D. R.-P.* 11811. — [5] *D. R.-P.* 11412. — [6] *Franz. Brev.* 71970.

!0 Teilen Jod und 20 Teilen Kaliumchlorat behandelt, oder auf hylanilin 3 Teile Jodquecksilber und 1 Teil Kaliumchlorat gerden.

Chlorkalk.

:alk findet als solcher oder in Gegenwart von Kobaltsalzen Ver-iehe übrigens auch weiterhin beim Natriumhypochlorit). Man wird ımer in Wasser aufgeschwemmt oder das Filtrat hiervon verwenden, ie Erfolge nicht sehr erfreuliche sein werden.

ɔllten Meyer und Bellmann[1] die oxydierende Wirkung von Chlor-[satosäure bei Ausschlufs von Wasser untersuchen und schwemmten n Zweck in Chloroform auf. Sie erhielten viel Harz und daneben re Isatosäure.

ɪт und Patry[2] oxydierten das Phenanthridin $C_{13}H_9N$, eine Base, die ass oxydierender Agentien ungemein energisch widersteht, da sie der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung, noch durch Salpetersäure oder Kaliumpermanganat ein fassbares Produkt liefert, ı erfolgreich mit einer Chlorkalklösung in Gegenwart eines Kobalt-obei bekanntlich nascierender Sauerstoff auftritt. Sie verfuhren ıafsen:

fein gepulvertes Phenanthridin wird in einem geräumigen, mit Rück-: und Scheidetrichter versehenen Kolben eingetragen, und mit 500 ccm ɔrkalklösung übergossen, welche durch Schütteln von 1 Teil Chlor-5 Teilen kaltem Wasser frisch bereitet worden ist. Das Gemisch freier Flamme zum Sieden erhitzt und dann durch den Scheide-opfenweise eine 10 prozentige Lösung von salpetersaurem Kobalt zu-Jeder Tropfen bewirkt eine heftige Reaktion unter Entwickelung :stoff und Bildung eines schwarzen Niederschlages von Kobalthydr-enn der Zusatz der Kobaltlösung keine Reaktion mehr hervorruft, eine Stunde gekocht, erkalten lassen und filtriert. Auf dem Filter t dem Kobaltihydroxyd gemengt, das unlösliche Oxydationsprodukt ınthridins. Dieselben werden durch Waschen mit warmem Alkohol ɪr durch Sublimation getrennt. Sollte etwas unverändertes Phenan-m Oxydationsprodukte beigemengt sein, so wird dieses erst dann dünnte Salzsäure entfernt. Das Oxydationsprodukt hat die Formel

dem gleichen Verfahren geht Akridin

CH ... N in Akridon CO ... NH

---

[1] . *Ch.* 2. 33. 29.
[2] 8. 1964.

Chlorsäure.

Die Chlorsäure ist ein selten benutztes Oxydationsmittel, weil
Körper gar zu leicht geradezu verbrennt, wie es PRAGER[1] beim
propylen-ψ-thioharnstoff beobachtete. Das Handelsprodukt enthält
von seiner Darstellung her stets etwas Baryt, weil sie nur so gefahr
führbar ist.

Chromsäure.

Die Chromsäure findet häufige Anwendung als Oxydationsmittel
dings noch weit häufiger nicht als solche, wobei sie als Chromsäure
zugesetzt wird, sondern indem sie in den zu oxydierenden Lösung
ihren Salzen, als welche Kalium- und Natriumpyrochromat Verwendung
vermittelst Schwefelsäure freigemacht wird. Das Nähere über dieses
säuregemisch" finden wir bei den genannten Salzen. Dagegen wo
in diesem Abschnitt ihre Verwendung in Form ihrer Verbindung
nischen Basen mitbesprechen.

Die wässerige Lösung der Chromsäure muss, sobald sie oxydi
wirkt, Chromoxyd ausfallen lassen.

Gelangt eine Lösung zur Oxydation, in der sich eine Säure bil
bildet die durch Oxydation entstandene Säure kein Salz mit dem
oxyd, so hat das nicht viel zu bedeuten, man filtriert eben heraus
Chromoxyd ab, wie wir aus folgendem Patent[2] sehen. Ihm zufolge
24,6 kg Monocalciumsalz der Disulfosäure des m-Oxytetraäthyldiamido
karbinols in 200—300 Liter Wasser gelöst werden, worauf man
siedenden Lösung sehr langsam eine Lösung von 8 kg CrO_3 in Wasser
Nach etwa 2 Stunden ist die Oxydation beendet. Man erkennt
der Abwesenheit von Chromsäure in einer Probe der Lösung. Von d
geschiedenen Chromhydroxyd wird abfiltrirt, und der neue blaue F
durch Eindampfen der Lösung zur Trockne gewonnen.

In den Laboratorien arbeitet man aber mit der Chromsäure wo
etwas anders, obgleich dieses Verfahren gewifs auch öfters in ihnen ang
sein wird. Da verfährt man eigentlich bisher fast immer so, dafs man
Eisessig löst, oder dafs man wässerige Lösungen, zu denen man sie
beabsichtigt, mit Essigsäure oder Schwefelsäure ansäuert, die dann d
stehende Chromoxyd als Salz in Lösung halten. Auch Salzsäure b
manche für den Zweck. Die Möglichkeit der Bildung von Chlor lä
der letzteren Anwendung nicht sehr empfehlenswert erscheinen.

Bei der Oxydation mit Chromsäure scheint ein genaues Einhal
„molekularen Mengen" besonders empfehlenswert. Wenigstens berichtet
dafs er, als er Dibromfluoren in eisessigsaurer Lösung genau mit
rechneten Menge Chromsäureanhydrid oxydierte, ein Dibromfluorenket
Schmelzpunkt 142,5 erhielt. Wandte er aber einen geringen Übersch

[1] *B.* 22. 2993. — [2] *D. R.-P.* 60961. — [3] *B.* 16. 1081.

an, so entsteht die zweite bei 197° schmelzende Modifikation des

isessig arbeitet man nach KOLBE,[1] um eine ruhige Einwirkung zu
;wa so, daſs man die Chromsäure auf einen Trichter bringt, sie
ähliches Übergieſsen mit Eisessig löst und diese Lösung zu der
nden Substanz flieſsen läſst.

GRÄBE[2] löst man den zu oxydierenden Körper in einem Kölbchen
auf, dessen Hals etwas verengt ist, an welcher Stelle sich ein
s befindet. Beim Sieden des Eisessigs wird die auf den Konus ge-
hromsäure allmählich gelöst und flieſst mit der kondensierten Essig-
Kölbchen.

empfehlenswert ist das HAMMARSTENsche[3] Verfahren, welches darin
ſs man den betreffenden Körper, der auf diese Art oxydierbar ist,
olben in Eisessig löst und dazu aus einer Bürette eine 10procentige
n Chromsäure im gleichen Material, etwa in Mengen von je 10 ccm,
t. Ein während des Umschwenkens in die Flüssigkeit gehaltenes
er zeigt die Temperatur des Reaktionsgemisches an, die man passend
5 und 50° hält. Das auf erneute Zugabe des Oxydationsmittels
erfolgende Steigen des Thermometers, sowie ein gleichzeitig ein-
Jmschlag der grünen Farbe der Lösung in einen bräunlichen Ton
Ende des Prozesses an, und beim Eingieſsen in Wasser fällt in
ı Fällen der neugebildete Körper sogleich aus.

:H[4] löste die Verbindung, die er zu oxydieren beabsichtigte, in einer
: in Eisessig auf und kühlte in einer Kältemischung, bis der Eis-
;, an den Wänden zu erstarren. Sodann wurde der Kolben heraus-
die berechnete Menge Chromsäure hineingeschüttet und gut um-
Nach 12 Stunden, während welcher Zeit die Kältemischung
hlich bis zur Zimmertemperatur erwärmt hatte, wurde erst auf
ann 70—80° erwärmt und schlieſslich durch Eingieſsen in stark
kalte Schwefelsäure das Oxydationsprodukt abgeschieden.

nwendung von Schwefelsäure zeigen folgende Verfahren.

R[5] löste 10 g Orthotoluchinaldin in verdünnter Schwefelsäure und
Mischung von 30 g CrO_3, 40 g konzentrierter Schwefelsäure und
'asser hinzu. Nach vier- bis fünftägigem Erwärmen auf dem Wasser-
lie Oxydation beendet. Darauf fällte er aus der mit Wasser ver-
isung das Chromoxyd mit Ammoniak, filtrierte und schlug im Fil-
chwefelsäure mit der berechneten Menge Barythydrat nieder. Aus
tande, welchen das Filtrat vom Bariumsulfat beim Eindampfen
zog dann Alkohol die bei der Oxydation entstandene Säure aus.
versetzte die Lösung von 15 g *β-α*-Dimethylchinolin in 20 pro-
hwefelsäure mit einer erkalteten Mischung von 27 g Chromsäure
nzentrierter Schwefelsäure und 75 ccm Wasser und erhitzte auf dem
:. Das anfangs ausgefallene Chromat der Base wird scheinbar
sch vom Oxydationsgemisch angegriffen, und nach zweitägigem Er-

Ch. 2. 30. 469. — [2] *Ann.* 201. 356. — [3] *B.* 14. 71.
Ch. 2. 33. 45. — [5] *B.* 23. 2259. — [6] *B.* 23. 2257.

hitzen ist die Flüssigkeit rein grün geworden. Trotzdem ist aber ein
grofser Teil des Ausgangsmaterials unangegriffen. Nach dem Übersättigen
Ammoniak ward dieser mit Wasserdampf übergetrieben, und das Filtrat
Chromoxydhydrat zur Trockne abgedampft, wobei aber das durch die
dation an die Säure gebundene Ammoniak sich infolge von Dissoziation
flüchtigte. Diese, eine Methylchinolinkarbonsäure, wurde dem Rückstand
schliefslich durch Alkohol entzogen.

ROHDE[1] teilt mit, dafs, wenn man Py-α-β-Dimethylchinolin in schwefel-
saurer Lösung einer Oxydation mit soviel Chromsäure unterwirft, als
Oxydation einer Methylgruppe erforderlich ist, es unschwer gelingt, aus
Oxydationsgemisch eine in kaltem Wasser schwer lösliche Säure abzuscheiden,
welche sich als Monomethylchinolinkarbonsäure $C_9H_5N(CH_3)COOH$ e

Nun ist es aber durchaus nicht immer gleichgültig, ob man in
saurer oder schwefelsaurer Lösung arbeitet, wie aus den Untersuchungen
FISCHER und VAN LOO[2] folgt.

Als sie β-Dichinolylin in Eisessiglösung mit der berechneten
Chromsäure, die sehr allmählich zugegeben wurde, längere Zeit gekocht
(auf 5 g wurde 15—20 Stunden gekocht), fiel durch starkes Verdünnen
Lösung mit Wasser Metachinolinkarbonsäure aus.

Als sie aber β-Dichinolylin in Schwefelsäure (1 Teil konzentrierte Sc
säure und 1 Gewichtsteil Wasser) lösten und tropfenweise mit einer l
trierten Chromsäurelösung versetzten, darauf die langsam in der Ki
sich gehende Oxydation schliefslich durch Erwärmen unterstützt hatten,
sich beim Erkalten ein krystallisierter Körper ab, der sich nach dem R
als Pyridilchinolinkarbonsäure erwies. Da in beiden Fällen dasselb
dierende Agens verwendet wurde, ist es also lediglich das Lösung
welches die Verschiedenheit des Resultates bewirkt. Das dürfte wol
bei der Oxydation der Alkaloïde mit Chromsäure, die ja in neuerer
häufig ausgeführt wird, zu berücksichtigen sein.

Man kann auch, wie WALTER[3] gezeigt hat, wenn Basen im Oxy
gemisch zu behandeln sind, diese an die Chromsäure binden und mit
erhaltenen Salze oxydieren. Wie man durch Zusammenoxydieren a
scher Amine unter sich oder mit anderen Substanzen zu Chinolinen g
haben wir z. B. bei der Schwefelsäurekondensation Seite 691 kennen g
auf die entsprechende Art ist man zu Indaminen, Indophenolen u. s.
langt. Charakteristisch für diese Reaktionen ist immer, dafs den beide
pern durch das Oxydationsmittel gleichzeitig Wasserstoff entzogen wi
labile Atomkomplexe entstehen, die sich leicht vereinigen. WALTER h
auf diesem Wege benzylidenartige Verbindungen von Aldehyden du
sammenoxydieren aromatischer Alkohole mit primären aromatischen Amin
deren Sulfosäuren erhalten. Dabei ist das Vorteilhafte, dafs Ausbeuten
werden, wie sie sonst infolge der leichten Weiteroxydierbarkeit der Al
wenn sie durch Oxydation der zugehörigen Alkohole und nachherig
scheidung als Benzylidenverbindungen gewonnen werden, nicht zu e
sind, sowie dafs man zu vorher überhaupt nicht darstellbaren Aldehy
langen kann. So sollen 60 kg Benzidin in 60 kg Salzsäure und 50

[1] *B.* 22. 267. — [2] *B.* 19. 2474. — [3] *D. R.-P.* 118567.

löst werden, worauf man in die kalte Lösung eine solche aus 50 kg ochromat, die vorher mit Soda neutralisiert wurde, zulaufen läfst, rührt und das entstandene Benzidinchromat[1] $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2CrO_4$ Man rührt es sodann in eine Lösung von 70 kg Homosaligenin $.OH$ (1) (3) (4) in 1200 Liter Wasser ein. Nach 12stündigem Rühren allmählich 70 kg mit 2 Teilen Wasser verdünnte Schwefelsäure zu bis keine Chromsäure mehr nachweisbar ist, was weitere 12 Stunden Der entstandene Niederschlag ist das Kondensationsprodukt des ylaldehyds mit dem Benzidin.

$$\ldots + 2C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_2.OH\\OH\end{cases} + 2O = \begin{matrix}C_6H_4-N-CH.C_6H_3.CH_3.OH\\ \vert \\ C_6H_4-N-CH.C_6H_3.CH_3.OH\end{matrix} + 4H_2O.$$

nnung des Aldehyds versetzt man ihn mit 50 kg Schwefelsäure, r freie Aldehyd mit Wasserdämpfen übergeht. Man kann nun statt tischen Alkohole als solche auch das Gemisch aus Formaldehyd olen oder sekundären Aminen der Benzolreihe, welches bekanntlich e Alkohole liefert, direkt oxydieren und so zu den verschieden- Aldehyden kommen. So hat WALTER auf diesem Wege auch den -p-amidobenzaldehyd, den Dimethyl-p-amidobenzaldehyd u. s. w. dar- he auch beim Kupferchlorid).

end WALTER die Aldehyde im Entstehungsmomente in einer ihren verbindungen entsprechenden Form festlegt, wurde bald nachher[2] sie in Form ihrer Anhydroverbindungen mit dem Essigsäure- vor der Weiteroxydation zu schützen, aus der sie dann ebenfalls seifung frei gemacht werden. Auch dieses Verfahren ist allgemeinster g fähig, d. h. es gestattet Methylgruppen, wenn sie sich in der einer aromatischen Verbindung befinden, in die Aldehydgruppe en. Man trägt z. B. in eine Mischung von 100 kg Essigsäure- 15 kg Schwefelsäure und 40 kg Eisessig 2,5 kg Metaxylol ein und h und nach unter gutem Rühren 10 kg Chromsäure zu. Durch wird die Temperatur während der Dauer der Operation auf 0—10° Die Reaktion ist vollendet, wenn sich in einer herausgenommenen Zusatz von Wasser nach Zerstörung des überschüssigen Anhydrids r fester Körper abscheidet. Die Gesamtmenge wird nun in Eis- getragen. Das anfangs ölig ausfallende Produkt wird bald fest. krystallisieren erhält man reines Isophtalaldehydtetraacetat. Durch chen mit der vierfachen Menge 4—5prozentiger Salzsäure erhält ihm den reinen Isophtalaldehyd. Vollkommen analog verhalten o-Nitrotoluol, o-Xylol und p-Xylol. Oder man setzt z. B. zu einer lten Mischung von 40 Teilen Essigsäureanhydrid, 40 Teilen Eisessig ilen konzentrierter Schwefelsäure 5 Teile p-Nitrotoluol,[4] worauf man Chromsäure mit der Vorsicht allmählich zugiebt, dafs die Temperatur

Ch. 5. 193. — [2] *D.R.-P.* 121788. — [3] *Ann.* 146. 340 und *B.* 31. 1249.
z. Brev. 295939.

nicht über 10° steigt. Die anfangs braunrote Flüssigkeit wird
grün und ein Harz scheidet sich ab, worauf man in Eiswasser
zur Abscheidung des Diacetats des p-Nitrobenzaldehyds führt,
Alkohol gut krystallisiert. Durch Kochen des Diacetats mit
Salzsäure erhält man den freien Aldehyd.

Chromylchlorid.

Das Chromylchlorid als oxydierendes Agens hat Etard[1] eing
hat bei seiner Auffindung deshalb grofses Interesse erregt, weil es
Reagens war, das die direkte Gewinnung von Aldehyden aus
Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten gestattet. Wäre nicht seine
an sich unbequem, das Arbeiten mit ihm schwierig und die Aus
Aldehyd oft recht gering, und würde es nicht in manchen Fällen
versagen, es würde gewifs in den 20 Jahren, die seit der Auffindung
seiner Leistung verflossen sind, zu hoher Bedeutung gelangt sein.
wird ihm diese durch die seit 5 Jahren bekannte, so leicht ausführ
dation von Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden mit Braunstein und
trierter Schwefelsäure (siehe Seite 813) und durch andere neuere Verf
den meisten Fällen überhaupt streitig gemacht werden.

Etard fand also bei seinen Untersuchungen, dafs ihm die
Eigenschaft zukommt, Methylgruppen aromatischer Kohlenwasserst
ohne Schaden ihrerseits substituiert sein können, in die Aldehydgrup
weiterhin einige Ausnahmen) überzuführen, dafs es somit beispielsha
toluol zu Nitrobenzaldehyd zu oxydieren vermag. Als Zwischenpro
dieser Reaktion entsteht immer eine Verbindung von der Formel x.2
worin x einen aromatischen Kohlenwasserstoff bedeutet; diese verl
2HCl. Es bildet sich $x-2H.2CrO_2Cl$, welches, durch Wasser
Aldehyde liefert. Manchmal wird aber bei der Reaktion auch der K
gegriffen, dann bilden sich Chinone.

Etard gewinnt das Chromylchlorid nach der Gleichung

$$K_2Cr_2O_7 + 4NaCl + 3H_2S_2O_7 = 2CrO_2Cl_2 + K_2SO_4 + 2Na_2SO_4 + 3H_2$$

indem er rauchende Schwefelsäure, Kochsalz und Kaliumpyrochromat
stellung von etwa 2 kg der Verbindung in einem Kolben von 4–
Kapazität im Verhältnis der Gleichung zusammengiebt. Während
aktion entweicht fortwährend Chlor. Die Destillation wird unter
wenn der Inhalt des Kolbens zu schäumen beginnt. Die Ausbeute
dann 70% der Theorie. Der Verlust schreibt sich daher, dafs,
entweichende Chlor anzeigt, eine Nebenreaktion, deren Verlauf die F

$$6CrO_2Cl_2 + 3H_2S_2O_7 = 2[Cr_2(SO_4)_3] + 2CrO_3 + 12Cl + 3H_2O$$

ausdrückt, neben der Hauptgleichung herläuft.

Nach Moissan[2] läfst man Chlorwasserstoffgas auf in einer Röhre
liche Chromsäure einwirken. Unter Bildung dunkelroter Dämpfe, die
der Vorlage zum Chromylchlorid (Siedep. 107°) verdichten, findet die
sorption statt.

---

[1] *Ann. Ch. Ph.* 1881. 218. — [2] *B. Par.* 43. 7.

Wirkung der unverdünnten Chlorchromsäure, wie das Chromyl-
ch genannt wird, ist außerordentlich heftig, wie es WALTER[1] zu
haden erfuhr, als er sie auf Äthylalkohol wirken lassen wollte.
ische Reaktion führte zur Entzündung und Explosion des Gemisches,
r fast das Augenlicht verlor. Später hat noch CARSTANJEN[2] mit
itet, aber ohne großen Erfolg, da er Eisessig als Verdünnungs-
utzte. Das beste Verdünnungsmittel, und auf dieses kommt bei der
wie es scheint, alles an, ist, wie ETARD gezeigt hat, der Schwefel-
ff. Man löst nach ihm z. B. Toluol und Chromylchlorid zu je 10 %
felkohlenstoff und gießt dann allmählich die Säurelösung in die
mg. Falls es nötig, kühlt man, da der Schwefelkohlenstoff nicht
ll.
setzt so lange zu, als noch Entfärbung eintritt, was besser ist, als
tische Menge zu nehmen. Der ausgefallene Niederschlag wird mit
ersetzt und liefert Benzaldehyd. Nitrobenzol, so behandelt, wird
RD zu Nitrochinon oxydiert, doch konnten HENDERSON und CAMP-
ses durchaus nicht erhalten, ja glauben, daß ETARD gar kein Nitro-
ndern p-Nitrobenzoesäure, die ihr Entstehen einem Nitrotoluolgehalt
ngsmaterials verdankte, in Händen gehabt habe.
ollen hier noch die sehr genauen Angaben BORNEMANNS[4] über die
g des Metatoluylaldehyds nach diesem Verfahren wiedergegeben
lche zugleich beweisen, daß selbst die ETARDsche Art zu arbeiten,
Explosionsgefahr ausschließt.
rdünnte 35 Teile reines Metaxylol, entsprechend etwas mehr als
d 100 Teile Chromylchlorid entsprechend 2 Mol. mit Schwefel-
im Verhältnis von 15:100 und fügte die Chromylchloridlösung
en von 10—15 g der Xylollösung hinzu. Nach einiger Zeit lagert
Boden des Gefäßes unter Verschwinden der roten Farbe ein kry-
er brauner Niederschlag ab. Dabei tritt starke Erwärmung ein,
ekühlt werden muß. Es ist durchaus notwendig, im Anfange der
nicht eher eine neue Portion der Chromylchloridlösung hinzuzu-
als bis die rote Farbe der Flüssigkeit einer schokoladebraunen
ng gewichen und die Temperatur hinlänglich gesunken ist; andern-
en unliebsame Explosionen eintreten. Nach Verlauf von 7 Stunden
ie letzte Portion hinzugegossen werden. Nach weiteren 12 Stunden
der Niederschlag vollkommen abgesetzt, und war die überstehende
it fast farblos geworden. Nachdem er auf einem mit Glaswolle ver-
Trichter abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff sorgfältig gewaschen
t man ihn in einen Kolben, der auf dem Wasserbade angewärmt
hrend eine Luftpumpe den sich entwickelnden Schwefelkohlenstoff
durch den Stopfen geführtes Rohr absaugt. 45 Minuten später
n ein völlig trockenes, sehr hygroskopisches Pulver verwandelt.
Erwärmen auf dem Wasserbade ist nicht ratsam, da dabei leicht
mische Gasentwickelung eintritt, die den Kolben zersprengt. Die
te Doppelverbindung wird in kleinen Mengen in kaltes Wasser ein-
und zerfällt dabei in Metatoluylaldehyd, Chromichlorid und Chrom-

---

n. *Ch. Ph.* 66. 387. — [2] *J. pr. Ch.* 110. 51. — [3] *B.* 23. R. 497.
17. 1464.

säure. Da die letztere oxydierend auf den entstandenen Aldehyd ei ist es notwendig, sie entweder sofort durch Einleiten von schwefliger zu zerstören und den Aldehyd unmittelbar darnach durch Destillat Dampfstrom überzutreiben, oder aber den Aldehyd der chromsäure Flüssigkeit alsbald durch Ausschütteln mit Äther zu entziehen. Beh terer Reinigung führt man den Aldehyd in seine Natriumbisulfitverb über. Die ätherische Lösung wäre zu dem Zweck mit einer sehr k trierten Lösung des Bisulfits kräftig durchzuschütteln.

Nur bei Beachtung aller der angeführten Vorsichtsmaſsregeln erh nach BORNEMANN befriedigende Resultate.

RICHTER[1] hat in ähnlicher Art den Paranitrobenzaldehyd darg Dagegen gelang es nicht, vom Dinitrotoluol ausgehend, mittels Ch chlorid zum Dinitrobenzaldehyd zu kommen. ETARD selbst giebt an sein Oxydationsmittel bei Säuren, wie Benzoesäure u. s. w. (und eben Essigsäure), zu keinem brauchbaren Resultate führt.

v. MILLER und ROHDE[2] erhielten, als sie Hydrozimtaldehyd gemäſs dem ETARDschen Verfahren aus Propylbenzol darstellen wollten, keine von diesem, sondern das isomere Benzylmethylketon. Beim Behandeln Isopropylbenzol nach dieser Methode bekamen sie Hydratropaaldehyd Acetophenon. die sie mittels Bisulfit voneinander trennten.

Andererseits gelingt es ganz gut mit seiner Hilfe vom Thi $C_4H_3S{-}CH_3$ zum Thiophenaldehyd $C_4H_3S{-}CHO$ zu kommen.

Wir ersehen aus folgendem, daſs auch seine technische Verwertu nicht ausgeschlossen angesehen wird. Man soll nämlich, um zu Vanill kommen, vom Acetylkresol ausgehen. Zu ihm kommt man durch E von bei 219—220° siedendem Kresol mit Essigsäureanhydrid und nach Rektifikation, bei der es zwischen 246—248° übergeht. Von diesem man sich eine fünfprozentige Lösung in Schwefelkohlenstoff oder Chl her, und setzt langsam unter Rühren, damit die Temperatur 40° nicht steigt, eine fünfprozentige Lösung von Chromylchlorid im gleichen Lö mittel zu. Die Menge soll entsprechend der von ETARD für das angegebenen Gleichung genommen werden. Nach beendeter Reaktion se sich am Boden feine Krystallnadeln von der Formel

$$C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\O.CH_3\\O.C_2H_3O\end{array}\right. + 2\,CrO_2Cl_2$$

aus. Die abfiltrierten Krystalle werden mit Wasser übergossen, was z scheidung eines Öles führt, welches gröſstenteils Acetylvanillin ist.

Eisenacetat.

Von dem Gedanken ausgehend, daſs auch im Pflanzenorga Hexosen in Pentosen übergehen, unternahm RUFF,[4] die Glukose resp. erstes, theoretisch mögliches Oxydationsprodukt, die Gluconsäure, in ihres Calciumsalzes durch basisches Ferriacetat im Sonnenlicht zu oxy

[1] B. 19. 1061. — [2] B. 23. 1074. — [3] Franz. Brev. 250535. — [4] B.

erwendung von 1 Mol. basischem Ferriacetat (Pharm. germ. III) glukonsaures Calcium erhielt er binnen 4 Tagen unter Entwicke- Kohlensäure eine dunkelgelbe, FEHLINGsche Lösung und ammonia- berlösung reducierende Flüssigkeit, aus der sich durch Destillation Menge Ameisensäure isolieren liefs. Mit Ferricyankalium vom ichst befreit, gab die Flüssigkeit mit Phenylhydrazin erhitzt eine Fällung von Osazonen, aus denen sich durch Umkrystallisieren aus Wasser eine Fraktion vom Schmp. 162—163° isolieren liefs, die lyse auf ein Pentosazon nahe stimmende Zahlen gab. Im basischen liegt also ein sehr milde wirkendes Oxydationsmittel vor. RUFF päter, um mit gröfseren Mengen auf einmal arbeiten zu können, ion des glukonsauren Calciums zur Arabinose sowohl mit Brom rbonat (siehe Seite 824) als auch mit Wasserstoffsuperoxyd und beim Wasserstoffoxyd) ausgeführt.

Eisenchlorid.

hlorid verwendet man zu Oxydationszwecken meist in wässeriger dem man mit dieser, wenn in der Kälte keine Reaktion eintritt, er auch Lösungen in Eisessig sind sehr brauchbar. Dabei ist beachten, dafs bei diesen Oxydationen nach der Gleichung

$$2FeCl_3 + H_2O = 2FeCl_2 + 2HCl + O$$

iure frei wird. In folgender Weise vermied v. BAEYER[1] diese irend erweisende Nebeneigenschaft des Oxydationsmittels.

'arstellung des Indoxanthinsäureesters eignet sich am besten die des Indoxylsäureesters mittels Eisenchlorid, jedoch gehört diese u den delikatesten in der ganzen Indigogruppe, da die frei werdende len Indoxanthinsäureester zersetzt, und die Reaktion aufserdem bei mediären Körper stehen bleiben kann. Zwecks Oxydation wurde xylsäureester in 4 Teilen Aceton aufgelöst unter Zusatz von frisch Eisenoxydhydrat aus 2 Teilen käuflichem krystallisiertem Eisen- ies Gemenge wird auf 60° erwärmt, mit einer auf dieselbe Tempe- chten Lösung von 4 Teilen krystallisiertem Eisenchlorid in 4 Teilen t einem Mal versetzt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbt. rd mit einer beträchtlichen Menge 60° warmen Wassers verdünnt elb gewordene Lösung vom Eisenoxydhydrat abfiltriert und mit eschüttelt.

GABRIEL[2] gefunden hat, werden Nitrosoverbindungen durch Oxyda- wie Eisenchlorid glatt zu Stickoxyd und Aldehyden oxydiert, so . Nitrosomethyl-o-nitrobenzol o-Nitrobenzaldehyd

$$2C_6H_4{<}{}^{NO_2}_{CH_2.NO} + O_2 = 2C_6H_4{<}{}^{NO_2}_{CHO} + N_2O + H_2O.$$

'xydation von Nitrosomethyl-o-amidobenzol zu Amidobenzaldehyd so, dafs er in Rücksicht auf die Gefahr, dafs der zu erwartende

—

.. 1574. — [2] *B.* 15. 2005.

Amidoaldehyd sogleich durch überschüssiges Oxydationsmittel weiter
werden würde, etwas weniger als die berechnete Menge Eisenchlorid
wandte. Sie kam als einprozentige saure Lösung zur Verwendung, die
folgender Gleichung

$$2C_6H_4<^{NH_2}_{CH_2.NO} + 4FeCl_3 + H_2O = 2C_6H_4<^{NH_2}_{CHO} + N_2O + 4FeCl_2 + 4H$$

wirkt. Dazu wurden in einem mit Kühler versehenen Kolben 1,5 g Ni
methylamidobenzol durch verdünnte warme Salzsäure gelöst, und dann
1200 statt 1235 ccm Eisenlösung zugegeben. Beim Erwärmen bräunt
die Flüssigkeit und schäumt, ehe sie ins Kochen gerät. Mit den Dä
geht dabei ein wenig Salicylaldehyd über. Verlassen den Kühler völ
schmacklose Dämpfe, so macht man mit Natronlauge schwach alkalisch, [illegible]
sich schwarzes Eisenoxydul bezw. -oxyduloxyd ausscheidet. Bei ern
Sieden geht jetzt mit dem Dampf der Amidobenzaldehyd über, den
dem Destillat mittels Äther entzieht, welcher 0,5 g von ihm hinterläſst.

Wie WICHELHAUS[1] festgestellt hat, kommt man folgender Art
Di-β-naphtochinonoxyd. Man erwärmt 1 Teil β-Naphtochinon mit 4 T
Eisenchlorid, die in 40 Teilen Wasser gelöst sind, im Wasserbade. [illegible]
ist das Gefäſs bis über die Flüssigkeitsgrenze in das warme Wasser zu t
und stark zu schütteln, um das Zusammenballen des Chinons zu verm
Schon bei 50° beginnt die Reaktion und nach einer Viertel- bis halben S
erfüllt sich die Lösung plötzlich mit einem schweren, sandigen, gelben P
welches sich schnell absetzt. Man filtriert, wäscht das Di-β-naphtochino
$C_{20}H_{10}O_5$ mit salzsäurehaltigem Wasser bis zum Verschwinden der [illegible]
chloridreaktion, und dann noch einige Minuten auf dem Wasserbad
Alkohol, worauf man aus Eisessig oder Aceton umkrystallisiert.

Wie aus WICHELHAUS' Mitteilungen an anderer Stelle[2] folgt, kann
unreines β-Naphtochinon nach dieser Methode folgender Art mit Erfolg o
werden. 1 Teil unreines β-Naphtochinon wird mit Wasser angeschlemm
unter fortwährendem Umrühren zu einer Lösung von 4 Theilen Eisen
die in 40 Teilen Wasser gelöst sind, bei einer Temperatur von 50
allmählich zugegeben. Man erwärmt so lange (ca. 3—4 Stunden) a
bis eine Probe im Reagensglas beim Abkühlen das gebildete Oxyd
zu Boden fallen läſst und die überstehende Flüssigkeit ziemlich kl
alsdann ist die Reaktion beendet. Das noch schwarzbraun aussehende
wird abgesaugt und durch öfteres Waschen mit Wasser möglichst vom
schüssigen Eisen befreit (Probe mit Ferrocyankalium). Dieses feuchte Pr
welches noch Verunreinigungen enthält, wird mit viel Wasser länge
gekocht unter vorsichtigem Zusatz von Sodalösung, bis eine abfiltrierte
eine dunkelrote klare Färbung angenommen hat. Durch Zusatz vo
säure scheidet sich aus der heiſsen Lösung das Oxyd in fast reinem Zu
ab. Der Rückstand wird noch 2—3 mal ebenso, wie oben angegeben
gekocht. Ein Überschuſs von Soda ist thunlichst zu vermeiden, weil d
auch die unreinen Nebenprodukte gelöst werden, so daſs das Oxyd [illegible]
und wieder verunreinigt wird.

DIANIN hat schon früher in der Lösung von Eisenchlorid in [illegible]

[1] *D. R.-P.* 83042. — [2] *B.* 30. 2199.

ıchnetes Mittel für die Oxydation von Naphtolen zu Dinaphtolen
VITT[1] löste daraufhin 10 g Paratolylnaphtylamin in 40 ccm Eis-
hte mit einer Lösung von 10 g festem Eisenchlorid in ebenfalls
essig, kochte kurze Zeit und kam so in der That zu dem gesuchten
Dinaphtylreihe. Die Ausbeute betrug aber nur 4 g.

$$2\,C_{10}H_7.OH + 2\,FeCl_3 = C_{20}H_{12}(OH)_2 + 2\,HCl + 2\,FeCl_2.$$

nsäure z. B. erzeugte weder in der Kälte noch in der Wärme
r Dinaphtylbase.)
den vorliegenden Zweck sind also wässerige und Eisessiglösungen
verwendbar.
ndelt man Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit rauchender
ure, so entsteht direkt ein Sulfon, welches sich mit Eisenchlorid
einem Keton oxydieren läfst.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2.N-C_6H_4 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ (CH_3)_2.N-C_6H_4\end{matrix} + SO_3 = \begin{matrix}(CH_3)_2.N-C_6H_3 \\ CH_2 \quad SO_2 \\ (CH_3)_2.N-C_6H_3\end{matrix} + H_2O$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2.N-C_6H_3 \\ CH_2 \quad SO_2 \\ (CH_3)_2.N-C_6H_3\end{matrix} + O_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2.N-C_6H_3 \\ CO \quad SO_2 \\ (CH_3)_2.N-C_6H_3\end{matrix} + H_2O.$$

verfährt dazu so, dafs man 10 kg Tetramethyldiamidodiphenyl-
llmählich in 50 kg rauchende Schwefelsäure von 20% SO_3 Gehalt
Nachdem alles gelöst ist, wird die Masse auf 150° erwärmt, und
nge bis der in einer Probe nach dem Verdünnen mit Wasser und
en mit Ammoniak entstehende Niederschlag beim Kochen nicht
nilzt. Nach beendeter Reaktion wird die Masse in Wasser einlaufen
und die Flüssigkeit alkalisch gemacht. Das Sulfon scheidet sich
ger Niederschlag ab, der beim Behandeln mit Eisenchlorid das
bt.
etzt man nach BAMBERGER[3] eine wässerige alkoholische Lösung
phenylhydroxylamin unter Eiskühlung mit Eisenchlorid, so lange
Fällung entsteht, so erhält man nach der Gleichung

$$BrC_6H_4-N{<}^{H}_{OH} + O = BrC_6H_4-NO + H_2O$$

sobenzol BrC_6H_4-NO, welches durch Dampfdestillation leicht
len rein zu erhalten ist.
chlorid ist auch im stande aus leicht oxydablen Dihydrobasen zwei
ffatome herauszunehmen. So erhielt FISCHER,[4] als er etwas Di-
drochinoxalin in heifsem Alkohol löste und etwas Eisenchlorid
, eine dunkelrote Lösung, die sich nach ein paar Augenblicken
worauf auf Wasserzusatz Diphenylchinoxalin auskrystallisierte.

---

21. 728. — [2] *D. R.-P.* 54621. — [3] *B.* 28. 1222. — [4] *B.* 24. 721.

Mit RUFF[1] zusammen hat er dann das Verhalten im Amidn stituierter Dihydrochinoxaline gegen Eisenchlorid untersucht.

Als Beispiel wählte er das aus Benzoin und β-Phenyl-o-naphtyle entstehende

$$\begin{array}{l} -N(4)-C.C_6H_5 \quad (3) \\ -N-CH.C_6H_5(2) \\ \quad C_6H_5 \quad (1) \end{array}$$

1, 2, 3-Triphenyläthо-α-β-hydronaphtochinoxalin

Bei der Oxydation geht die Base glatt in die entsprechende Azoni über, welcher man die Constitution

$$\begin{array}{l} -N(4)-C-C_6H_5 \; (3) \\ -N=C-C_6H_5 \; (2) \\ \; OH \; C_6H_5 \quad (1) \end{array}$$

1, 2, 3-Triphenyläthо-α-β-naphtazoniumhydroxyd

zuerteilen mufs.

Man löst zu diesem Zwecke die Base in siedendem Alkohol u zu der heifsen Lösung wässeriges Eisenchlorid im Überschufs hin Lösung wird zunächst braunrot, dann hellgelb und scheidet nach Augenblicken ein eisenhaltiges Salz der Azoniumbase in Form gl dunkler, braungelber Nadeln aus. Wird dieses Eisensalz in Wass und dann mit überschüssigem Alkali versetzt, so extrahiert Äther gebildete Base, welche beim Abdestillieren des Äthers als eine kryst Masse zurückbleibt, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol

Bei der Besprechung der Oxydation mit Bleisuperoxyd (siehe fuhren wir näheres (siehe auch die Oxydationen mit Persulfat) über hältnisse bei der Oxydation von Amido- bezw. Amidooxyanthrachin säure zu Polyoxyanthrachinondisulfosäure unter Verlust der Ami Ein zu diesem Zwecke gleichfalls verwendbares Oxydationsmittel Ferrichlorid.

Löst man 10 Teile saures Kaliumsalz der Diamidodisulfoant säure[2] in heifsem angesäuertem Wasser und versetzt mit der be Menge Ferrichlorid, so ist nach kurzem Kochen die Lösung blaugrün und die Bildung der Tetraoxyanthrachinondisulfosäure, die man filtrierten Lösung durch Aussalzen als saures Salz isoliert, beendigt

Behandelt man eine Lösung von 233 kg o-dinitrodibenzylsulfa Natrium[3]

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4-CH_2 \\ NO_2.C_6H_4-CH_2 \end{matrix}\!\!>N-C_6H_4.SO_3H + O = \begin{matrix} H \\ NO_2.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>N-C_6H_4.SO_3H + NO_2$$

[1] *B.* 24. 1871. — [2] *D. R.-P.* 104244. — [3] *D. R.-P.* 110178.

der Reaktion auch beim Natriumpyrochromat) oder der äquivalenten
s o-dinitrodibenzyltoluidin- oder o-dinitrodibenzylxylidinsulfosauren
500 Liter Wasser mit 820 kg Eisenchlorid von 40 %, und unter-
Reaktionsgemisch der Wasserdampfdestillation, so gehen mit ihm
ldehyd bezw. seine Isomeren über.

Eisenoxydhydrat.

yxdhydrat[1] ist zur Oxydation von Leukobasen empfohlen worden.
Mischung z. B. von 1 Teil salzsaurem Leukanilin mit einem
von Eisenoxyhydrat soll in offenen oder geschlossenen Gefäſsen
f 120—160° erhitzt werden, bis eine metallisch glänzende grüne
ntstanden ist. Durch Auskochen der Masse mit Wasser geht
dene Farbstoff in Lösung, aus welcher er durch Aussalzen ab-
wird.
ch ist anzunehmen, daſs alkalische Eisenoxydlösungen zu manchen
n brauchbar sein werden. Verwendung haben sie meines Wissens
t gefunden. Man erhält eine derartige Lösung z. B. durch Zu-
gen von 1 Teil einer 20prozentigen Eisenchloridlösung mit 1 Teil
zentigen Weinsäurelösung und 4 Teilen 10prozentigem Ammoniak.

Eisenoxydsulfat.

Eisenoxydsulfat ist nach Art des Eisenchlorids zum Zusammen-
von Einzelmolekülen zu Doppelmolekülen geeignet.
t Dianin auf diesem Wege Thymol in Dithymol

$$2C_{10}H_{14}O + Fe_2(SO_4)_3 = C_{20}H_{26}O_2 + 2FeSO_4 + H_2SO_4$$

. Um die Lösung neutral zu halten, wird man ihr wohl am
vornherein Eisenoxydhydrat zufügen. Dianin hat, was sicher
t ist, eine Natriumkarbonatlösung hierzu verwendet, da diese nicht
t zugegeben sondern nur portionsweise zugesetzt werden kann.
las Eisenoxydsulfat auch sonst zu Oxydationen brauchbar ist, er-
us folgendem.
Monocalciumsalz der Disulfosäure von m-Oxytetramethyldiamido-
rbinol (Tetramethyl-Patentblau) werden in etwa 2000 Liter Wasser
Lösung wird zum Kochen erhitzt und langsam mit einer Lösung
schwefelsaurem Eisenoxyd[2] in etwa 1000 Liter Wasser vermischt.
die Flüssigkeit ca. 3—4 Stunden im Sieden, trägt dann Schlemm-
und kocht weiter, bis eine abfiltrierte Probe mit Ammoniak klar
vollständig frei von Eisensalzen ist. Hierauf wird das Reaktions-
riert, und der neue blaue Farbstoff durch Eindampfen der Lösung
e gewonnen. Weit befriedigendere Resultate giebt aber die Oxy-
Chromsäure (siehe dort).

-*P.* 19484. — [2] *D. R.-P.* 60961.

Hydroxylamin.

Oxydationswirkungen des Hydroxylamins sind öfters beobachtet w Doch sind sie meist unbeabsichtigte Nebenwirkungen bei der Darstellung Oximen gewesen. Als direktes Oxydationsmittel kommt es bisher ni Betracht. Nach Biltz[1] scheint aufserdem die Oxydationswirkung nich freien Hydroxylamin sondern seinen Salzen zuzukommen. So zeigte e bei einer Oxydationswirkung des Hydroxylamins, in die gleichzeitig A mit eingriff,

$$C_{20}H_{16}O + C_2H_5.OH + NH_4OCl = C_{22}H_{20}O_2 + H_2O + NH_4Cl,$$

Triphenylvinylalkohol — Phenylbenzoinäthyläther

das Hydroxylaminchlorhydrat in Salmiak übergegangen war. Und mit Anschauung stimmen auch die folgenden Beobachtungen überein.

V. Meyer[2] teilt nämlich mit, dafs es auf das Oxanthranol

CH₂ / CO

— die Verbindung wurde in alkoholischer Lösung mit salzsaurem H amin und einigen Tropfen Salzsäure 2—3 Stunden auf 160—170° — wesentlich oxydierend wirkt, indem neben Salmiak Antrachinon

CO / CO

gebildet wird, von dem ein Teil gleichzeitig in eine Oximidover übergeht.

Krokonsäure[3] ist durch Hydroxylamin in das Pentoxim der l säure verwandelt worden, welchem Vorgange ebenfalls eine Oxyda Grunde liegt. Häufig geht aber seine Wirkung selbst unter den ange Bedingungen in ganz anderer Richtung vor sich, auch hängt sie Menge der überschüssig angewandten Salzsäure ab. So fanden Niet Kehrmann,[4] dafs salzsaures Hydroxylamin auf wässerige Hydrochin nur wenig reagiert, in Gegenwart von viel überschüfsiger Salzsäure bi aber reichlich Chinondioxim $C_6H_4<^{NOH(1)}_{NOH(4)}$.

Jod.

Jod ist besonders zum Wegnehmen eines einzelnen am Schwefe den Wasserstoffatoms geeignet, wobei zugleich Zusammentritt zweie

[1] *B.* 29. 2080. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 29. 497. — [3] *B.* 19. 305. — [4] *B.*

olekül eintritt. So fand LOVEN,[1] dafs die α-Thiomilchsäure durch Oxydation und zwar am besten durch Jod (auch Eisenchlorid) iodilaktylsäure übergeht.

$$H_3-CH(SH)-COOH + J_2 = \begin{array}{l} S-CH-CH_3-COOH \\ | \\ S-CH-CH_3-COOH \end{array} + 2HJ.$$

SON und SCHENKE[2] verwendeten dieses Ersatzverfahren für eine Oxydation so, dafs sie das Thiocarbamidocumenol

[Strukturformel: Thiocarbamidocumenol $+ 2J =$ Disulfid (zwei Oxazolringe über $S-S$ verknüpft, mit je drei CH_3-Gruppen) $+ 2HJ$]

atriumsalz verwandelten, und auf dieses in alkoholischer Lösung ten lassen. Nach 24 Stunden hatte sich das Disulfür in Krystallen n.

t man Terpentinöl $C_{10}H_{16}$ mit Jod, so wird nach KEKULÉ[3] neben ohlenwasserstoffen auch Cymol $C_{10}H_{14}$ gebildet. Das Jod wirkt ähnlich dehydrogenisierend wie wir es vom Brom in Bezug auf enzolkarbonsäuren hörten. Nur sind hier die Ausbeuten im Gegen- bromverfahren ganz ungenügende.

Kaliumbichromat. siehe Kaliumpyrochromat.

Kaliumchlorat.

nchlorat wird in den Laboratorien fast nur in Gegenwart von Salz- Oxydationsmittel verwendet.

ausgezeichnete Wirkung zum Oxydieren von bei hoher Temperatur ascendi freiwerdendem Wasserstoff ist eigentlich nur für die Alizarin- ekannt, siehe das nähere darüber Seite 264, und doch mag es so weiteren Fall geben, in welchem es z. B. auch zum Dehydrieren sonstiger ringförmiger Atomkomplexe mit Erfolg herangezogen ler ganz wie in der Alizarinschmelze ihrer Hydrierung entgegen inte. Wie sehr Zugabe richtiger Oxydationsmittel gerade die Aus- ynthesen ringförmiger Atomkomplexe zu verbessern vermag, haben uch bei der Chinolinsynthese nach KNÜPPEL unter Verwendung von Seite 692 kennen gelernt.

vergessen wollen wir, dafs ein Gemisch von Kaliumchlorat und statt oxydierend auch chlorierend wirken kann (siehe Seite 335). hrlich kennen gelernt haben wir bereits Seite 829 seine Verwendung irung von Phenylendiamin in Tetrachlorchinon, ein Fall, in welchem ind und oxydierend zugleich wirkt.

. Ch. 2. 29. 372. — [2] B. 22. 3238. — [3] B. 6. 437.

Wenn sich Theobromin[1] auch ganz gut mit Chlor oxydieren läfst, geht seine Oxydation doch weit besser mit Kaliumchlorat und Salz... sich, und um zur Oxy-3,7-Dimethylharnsäure zu kommen, trägt man CLEMM[2] in 8 Teile Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und 15 Teile ... worin 5 Teile Theobromin suspendiert sind, allmählich unter Erw... auf 40—50° $2^1/_2$ Teile chlorsaures Kalium ein, worauf sich die B... vollkommen auflöst und eine Lösung von Methylalloxan entsteht. ... Ende der Reaktion scheidet sich jedoch die Oxy-3,7-Dimethylharnsäure krystallinisch aus. Ihre Menge vermehrt sich beim Abkühlen; im ... beträgt sie etwa 10 % des angewandten Theobromins. Der neue K... wird durch Umkrystallisieren aus etwa 12 Teilen heifsen Wassers ge... Dabei ist aber längeres Erhitzen zu vermeiden, weil sonst Umwandl... die Isoverbindung stattfindet.

PRAGER[3] löste z. B. 5 g n-Phenylpropylen-ψ-thioharnstoff in 50 ... eines aus gleichen Teilen roher Salzsäure und Wasser hergestellten Gemi... fügte die äquivalente Menge Kaliumchlorat (1 Mol. $KClO_3$ auf 1 Mol. ... unter geringem Erwärmen hinzu, worauf sich das Oxydationsprodukt ... längerem Stehen der Flüssigkeit teils in weifsen Nadeln, teils als br... Harz abschied, welches beim Behandeln mit Alkohol ebenfalls die w... Krystalle gab.

ANDREASCH[4] übergofs 5 g Sulfhydantoin mit 50 ccm Salzsäure ... spez. Gew. 1,08 und trug 4,2 g Kaliumchlorat in 5 Portionen ein. ... etwaige zu heftige von Chlorentwickelung begleitete Reaktion verhinderte ... durch sofortiges Abkühlen. Beim Einhalten dieser Vorsichtsmafsregel ... sich alles ohne merkbare Gasentwickelung, und die farblose Flü... trübte sich bald durch ein abgeschiedenes Krystallmehl. Nach der Glei...

$$C_3H_4N_2SO + H_2O + 3O = C_3H_6N_2SO_5$$

war das Sulfhydantoin zur Karbamidsulfonessigsäure oxydiert worden. ... Ausbeute an Kaliumsalz betrug im Durchschnitt 70 % vom Gewichte ... verwendeten Sulfhydantoins, doch müssen die angegebenen Bedingungen genau eingehalten werden, da sonst oft gar kein Kaliumsalz erhalten ... indem die Reaktion in anderer Richtung verläuft.

Kaliumferricyanid.

Ursprünglich hatte BOUDAULT[5] das Cyan als Oxydationsmittel verw... wollen, indem er eine dem Chlor entsprechende Wirkung von ihm erwart... Bei der Unbeständigkeit des Cyans unter dem Einflufs von Wasser, verm... er aber zuverlässige Resultate nicht zu erzielen, und so ging er zu ... Körper über, von dem er annahm, dafs er in Folge des nur lose gebund... Cyans ebenfalls Oxydationswirkungen ausüben könne, und als solcher ... ihm das Kaliumferricyanid, mit seinem Bestreben in Gegenwart von Alk... wieder in Ferrocyanid überzugehen,

[1] *Ann.* 215. 304. — [2] *B.* 31. 1450. — [3] *B.* 22. 2994. — [4] *B.* 13. 1421.
[5] *J. pr. Ch.* 36. 24 (1845).

$$2Fe(CN)_6K_3 + 2KOH = 2Fe(CN)_6K_4 + H_2O + O,$$

umferricyanid gehört zu den Reagentien, bei denen sich die
ung auch äufserlich leicht zu erkennen giebt, denn, wenn diese
die tiefrothe Farbe der Lösung in die schwachgelbe des Blut-
n.

SSNER[1] findet beim Arbeiten mit rotem Blutlaugensalz, wenn
r 60° übersteigt, eine Abscheidung von Eisenoxyd aus dem
dafs sich nach ihm als erste und wichtigste Vorschrift für die
rendung des Ferricyankaliums ergiebt, Oxydationen mit diesem
ber 60° hinaus vorzunehmen. Obgleich die Ferricyansalze in
ung um so kräftiger oxydierend wirken, je höher ihre Tempe-
st doch nach seinen Erfahrungen der Effekt der Oxydationen
selbe, ob man sie bei 100° verlaufen läfst oder bei 60°, wenn
letzteren Falle etliche Stunden zugeben mufs. Ja auch in der
Oxydationswirkung eine vollkommene, nur erfordert sie hier
ere Zeit.

hung für die partielle Zersetzung schreibt er

$$2Fe(CN)_6K_3 + 6KOH = 2Fe(OH)_3 + 12KCN,$$

uck der eigentlichen Oxydation unter Bildung von Ferrocyan-
eichung

$$(OH)_3 + 12KCN = 2Fe(CN)_6K_4 + 4KOH + O + H_2O.$$

SSNER ist es also lediglich das gelöste oder vielleicht auch nur
noxydhydrat, welches, durch Dissociation in der Flüssigkeit in
age erzeugt, der Träger des Sauerstoffs ist. Die Abspaltung
aus dem Eisenhydroxyd wird hier durch die Anwesenheit des
aufserordentlich begünstigt. Denn dieses zeigt ja das gröfste
rocyansalze zu erzeugen, und löst hierbei, wenn sich ihm Ge-
t, Eisenoxydul selbst Schwefeleisen und metallisches Eisen, letz-
unter Wasserstoffentwickelung, auf.

ähnlich verwendet man bei Oxydationen mit Ferricyankalium
Natriumhydroxyd als Alkali. Sollten diese aber den zu oxy-
per resp. das Endprodukt angreifen, so nimmt man eine Lösung
arbonat.

tzte Punkt sei hier ausführlicher zugleich mit Rücksicht auf den
m Ringe vorhandenen Gruppen auf benachbarte Wasserstoff-

cyankalium ist im grofsen ganzen ein recht mildes Oxydations-
erseits ist eine der schwierigst ausführbaren Oxydationen die von
enol. Sie gelingt eigentlich nur mit Ozon (siehe weiteres bei
auch mit diesem kräftigen Mittel nur unvollkommen. Ersetzt
Benzolring drei Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe, und geht
enzol aus, so ist durch diese drei Gruppen jetzt ein Wasserstoff-
ge so beweglich geworden, dafs es sogar von Ferricyankalium

[1] . 341.

zu Hydroxyl oxydiert wird. Weiter ist das Trinitrobenzol ganz im
satz zum Benzol so empfindlich, dafs es von Natronlauge allein
gegriffen wird, und so mufste HEPP,[1] als er diese theoretisch nicht
Oxydation ausführte, so verfahren, dafs er 2 g Trinitrobenzol $C_6H_3($
ungefähr 200 ccm einer verdünnten Natriumkarbonatlösung über
nachdem er zum Sieden erhitzt hatte, in kleinen Portionen 7 g in W
löstes Ferricyankalium zugab. Nach fünf Minuten langem Kochen
er etwas ungelöstes Trinitrobenzol ab, säuerte an, und extrahierte
die Pikrinsäure $C_6H_2.OH.(NO_2)_3$ mit Äther.

BAEYER[2] führte mit dem Mittel eine so empfindliche Oxydation
des Phenylacetylens mit seiner dreifachen Bindung zum Diphenyl
aus. Er trug dazu die 1 Mol. des Acetylens entsprechende Menge der
verbindung desselben in eine kalt gesättigte und mit 1 Mol. Kali
Lösung von 1 Mol. Ferricyankalium ein und liefs 24 Stunden stehen
Niederschlag wurde getrocknet und sodann der neue Körper mit Alk
trahiert.

$$2HC\equiv C-C_6H_5 + O = H_2O + C_6H_5-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_5.$$

KÖNIG[3] verfuhr so, dafs er 2 g einer empfindlichen Base mit
Äther und einer Lösung von 7,5 g Kaliumferricyanid und 13,5 g Ätzk
60 ccm Wasser in einem Scheidetrichter schüttelte, wodurch das Oxyd
produkt so schnell wie möglich weiterer Oxydationswirkung entzogen
Nachdem hernach der Äther in einem Kolben durch einen Luftstrom
dunstet war, blieb das Oxydationsprodukt in krystallisiertem Zustande

Mit Ferricyankalium kann man z. B. Nitrosoverbindungen zu Ni
bindungen oxydieren. So löste SCHIFF[4] 5 g Nitrosothymol in verdünnter
lauge, die 30 g KOH enthielt, setzte eine Lösung von 110 g Ferricyank
zu, und erwärmte auf dem Wasserbade, bis die rote Farbe der Lös
gelb übergegangen war, worauf er aus dem Filtrat das Nitrothymol
Schwefelsäure fällte.

Es führt die Hydroxylaminderivate der Chinone (siehe Seite
Dinitrosoderivate, also nicht Nitroderivate, wie man nach der vorang
Angabe erwarten sollte, über. (Diese Dinitrosoderivate werden erst
rauchender Salpetersäure in Dinitroderivate verwandelt.) Zur Ausführung
Oxydation löst man nach NIETZKI und KEHRMANN[5] Chinondioxim

$$C_6H_4{<}^{NOH}_{NOH} + O = C_6H_4{<}^{NO}_{NO} + H_2O$$

in Alkalilauge, fügt Ferricyankaliumlösung zu, worauf sofort ein gelb
Niederschlag des Oxydationsproduktes entsteht.

Läfst man auf alkalische Diazobenzollösung Ferricyankalium (oder Ka
permanganat bezw. ähnliche Oxydationsmittel) wirken, so erhält man
ursprünglich Diazobenzolsäure genannten Körper von der Formel $C_6H_5.N_2$
welcher also das vierte mögliche Nitranilin $C_6H_4.NO_2.NH.NO_2$ ist
Seite 763).

Man diazotiert zu seiner Darstellung[6] 10 Teile Anilin unter Anwe
von 30 Teilen Salzsäure (1,17 spez. Gew.) und 7,4 Natriumnitrit, und

[1] *Ann.* 215. 353. — [2] *B.* 13. 1423. — [3] *Dissert.* Leipzig 1891.
[4] *B.* 8. 1501 u. 10. 612. — [5] *B.* 20. 615. — [6] *D. R.-P.* 70813.

›rbindung zu der mit Eis gekühlten Mischung von 71 Teilen Ferri-
ı in 250 Teilen Wasser und 100 Teilen Natronlauge von 20 % NaOH
inzu, worauf man so lange stehen läfst, bis die Masse keine Diazo-
ıehr giebt.
dem Ausäthern der Reaktionsflüssigkeit, wobei wenig Nebenprodukte
gehen, säuert man dieselbe vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure
›opäolinpapier eben violett wird, und äthert wiederum einige Male
ɪt geht die Diazobenzolsäure in den Äther, und kann ihm durch
mit wässerigem Ammoniak entzogen werden. Aus der ammo-
en Lösung fällt man dann dieses vierte Nitranilin entweder als Bleisalz
Barytwasser als Bariumsalz. Auch kann man die ammoniakalische
rieder ansäuern, und wieder ausäthern, worauf der Äther beim Ver-
las Nitranilin in Krystallen zurückläfst. Die Säure verpufft auf dem
ıde bei 70°. Daher ist es notwendig, den letzten Ätherrest freiwillig
ɜn zu lassen (siehe Seite 11).

Purpurogallin entsteht aus dem Pyrogallol durch Kondensation in-
ı Oxydation

$$3\,C_6H_3.(OH)_3 + O_2 = HO.C_6H_3{<}{\begin{matrix}O-O.C_6H_3(OH)_2\\ O-O.C_6H_3(OH)_2\end{matrix}} + H_2O.$$

Oxydationsmittel können Silberlösung, angesäuerte Kaliumpermanganat-
Chromsäurelösung sowie salpetrige Säure dienen. Die besten Aus-
rhält man aber nach HOOKER,[1] wenn man 87 g Kaliumferricyanid
cm kalten Wassers auflöst, die Lösung filtriert, und sie auf einmal
Pyrogallol hinzufügt, welches ebenfalls in 330 ccm kalten Wassers
ist. Fast sofort entwickelt sich Gas, die Lösung verliert ihre tief-
be und Purpurogallin scheidet sich aus. Nach Verlauf einer halben
st die Oxydation beendet und das Purpurogallin wird abfiltriert und
ɜt. Auf diese Weise können 13,5 bis 14 % vom angewandten Gewicht
›gallols gewonnen werden. Beim Stehen scheidet die Lösung noch
.ere Menge von Purpurogallin aus; indessen ist diese sehr gering und
rein als die zuerst erhaltene. Durch Vermehrung der Menge des
ırricyanids läfst sich die Ausbeute etwas verbessern, indessen ist das
ɟallin dann nicht so rein.
egentlich arbeitet man auch mit einem grofsen Überschufs des Oxy-
ittels. So löste NOYES[2] 50 g Kaliumferricyanid und 23 g Ätzkali in
heifsem Wasser, gab 2 g Nitrotoluol zu und kochte 2—3 Stunden
flufskühler. Es bildeten sich Ortho- und Paranitrobenzoesäure. Toluol
ird von dem Mittel nur äufserst schwer oxydiert. Wir sehen also
r wieder die Wirkung der Nachbargruppe. Bemerkenswert erscheint,
mit der gleichen Menge 25 mal mehr Paranitrotoluol als Toluol oxy-
›nnte.
sehen weiter, wie unberechenbar die Oxydationsmittel in ihren Wir-
sind. Das Mittel, welche das Chinondioxim nur zum Dinitrosobenzol
ıt zum Dinitrobenzol oxydiert, überspringt beim Nitrotoluol die
stufen, und führt es gleich in Nitrobenzoesäure über.

20. 3259. — [2] *B.* 16. 53. — [3] *B.* 16. 2296.

Da Toluol weit schwerer oxydiert wird, als Nitrotoluol, wäre es vielleicht denkbar, daſs bei ihm, wenn Verdünnung u. s. w. passend g werden, die Oxydation nur bis zum Benzaldehyd ginge. Wenn das auch Toluol kein groſses Interesse böte, könnte es doch in sonstigen Fällen anders liegen. Ein alkalisches Mittel zum Überführen der Methylgru Körpern mit ringförmiger Struktur in die Aldehydgruppe würde von groſsem Werte sein. Es würde doch z. B. die direkte Überführung von N benzoesäure in Aldehydobenzoesäure ermöglichen, um einen möglichst ein Fall anzuführen.

Ferricyankalium oxydiert auch Jodalkylate[1] von Basen. Die Jodal des Pyridins, Chinolins und ähnlicher Basen verhalten sich nach D gegen alkalische Ferricyankaliumlösung gleichmäſsig, so giebt unter Umständen Pyridinjodmethylat n-Methyl-α-Pyridon, Nitroisochinolinjodm n-Methylnitroisochinolon. Um zum n-Methyl-α-Pyridon

=O
N
CH_3

zu kommen, trägt man eine nicht zu konzentrierte Lösung von Pyr methylat in eine die genau zur Oxydation notwendige Menge Ferricya enthaltende Natronlauge ein, setzt, nachdem sich die Flüssigkeit zu dann dunkelbraun gefärbt hat, festes Ätznatron zu, bis die beginnende scheidung von schwarzbraunen harzigen Massen nicht mehr zunimm schüttelt das Ganze öfters mit Äther oder Benzol aus. Die mit P getrocknete ätherische Lösung hinterläſst einen Rückstand, dessen frakt Destillation zu dem bei 250° siedenden n-Methyl-α-Pyridon führt.

Kaliumhydroxyd.

Das Kaliumhydroxyd kann als Oxydationsmittel nur im schme Zustande, also bei hohen Temperaturen in Betracht kommen. Wi deshalb näheres darüber bereits im Abschnitt Alkalischmelzen.

Hier sei noch hinzugefügt, daſs nach BAMBERGER[2] schmelzend das einzig brauchbare Oxydationsmittel ist, um die, wie es scheint, au Wege allgemein stattfindende Bildung von Isodiazosalzen aus Nitro die unter gleichzeitiger Abspaltung der Methylgruppe erfolgt, zu e

Zur Oxydation von Methylphenylnitrosamin $C_6H_5.N<^{NO}_{CH_3}$ zu I benzol $C_6H_5.N:N.OH$ wird ein erbsengroſses Stückchen Kali im Rea geschmolzen und mit 4—5 Tropfen des Nitrosamins versetzt. Nach Erhitzen erstarrt das auf dem flüssigen Kali schwimmende Öl zu ei artigen Masse, welche man unter beständigem Schütteln noch etwa 30 Sekunden in der Flamme läſst. Die Oxydation giebt sich durch

[1] *J. pr. Ch.* 2. 47. 29. — [2] *B.* 27. 1179.

ffentwickelung zu erkennen. Die Produkte von sechs derartigen Ver-
erden vereinigt, in Wasser gelöst und so lange mit Äther ausge-
bis derselbe keine Spur Anilin mehr aufnimmt (Ausbleiben der
:reaktion). Die wässerige Flüssigkeit enthält nun reichliche Mengen
iazobenzolkalium, welches bei geeigneter Konzentration durch Zusatz
genkali ausgesalzen werden kann.

ter gehört schmelzendes Kaliumhydroxyd zu den Mitteln, bei denen
Oxydation Kondensationen verbunden werden können.

ı kann nämlich mit seiner Hilfe Phenol und ähnliche Verbindungen
n Kohlenstoffring zu solchen mit 2 Ringen oxydieren, so aus C_6H_5OH
$C_{12}H_{10}O_2$ Diphenol erzeugen. So soll man nach BARTH und SCHREDER[1]
nit überschüssigem Kali schmelzen, bis die Masse die Konsistenz eines
Sirups angenommen hat, worauf man sie in Wasser löst, und nach
ısäuern mit Äther ausschüttelt. Die Reindarstellung des Diphenols

$$2C_6H_5.OH + O = HO.C_6H_4-C_6H_4.OH + H_2O$$

ı Rückstande desselben ist sehr kompliziert.

Kaliumjodat.

aliumjodat hat in mit Schwefelsäure versetzter Lösung als Oxydations-
Verwendung gefunden.

'ARNEKE[2] löste 10 g Wrightin $C_{24}H_{40}N_2$ in 100 g 5prozentiger Schwefel-
versetzte mit einer Lösung von 5 g Kaliumjodat in 150 ccm Wasser
afs 24 Stunden an einem dunklen Orte stehen. Das inzwischen aus-
ədene Jod wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und die nunmehr farb-
lüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak versetzt. Darauf begann die Aus-
ung von Oxywrightin $C_{24}H_{42}N_2O_2$ in Krystallen, deren Gewicht unge-
lem des in Arbeit genommenen Alkaloids entsprach. Mit anderen
ıtionsmitteln wurde vergeblich versucht, dies Produkt zu erhalten.

Der Schlufs dieser Mitteilung läfst vielleicht die Verwendung des Kalium-
angebrachter erscheinen, als allgemein angenommen wird, da man bei
en Autoren kaum auf seine Benutzung stöfst. Hierzu sei weiter be-
;, daß jetzt Kaliumbijodat[3] $KJO_3.HJO_3$ ebenfalls im chemisch reinen
nde im Handel ist. Schon seine nicht erst mit einer Säure versetzte
ng mag sich in manchen Fällen als Oxydationsmittel brauchbar erweisen.

Kaliummanganat.

Das Kaliummanganat K_2MnO_4 hat bis vor fünf Jahren eine sehr ge-
; Rolle als Oxydationsmittel gespielt. Das wird sich aber von jetzt
wohl allmählich ändern, und wird es häufig mit in Betracht gezogen
len, nachdem es für ein Objekt, das zu denen gehört, über deren beste
dationsmethode mit am allermeisten gearbeitet worden ist, sich in neuester
; als vorzüglich brauchbar erwiesen hat. Mangansaures Kalium ist das
eitbeste" Mittel zur Gewinnung von Phtalsäure aus Naphtalin. Kaum

[1] *B.* 11. 1332. — [2] *Ar.* 1888. 281. — [3] *B.* 28. R. 349.

als das beste erkannt, ist es nämlich schon wieder durch die Oxydation [illegible]
Naphtalin zu Phtalsäure mit Schwefelsäure in Gegenwart von Queck[illegible]
überholt worden (siehe dort). Daher wird es wohl hinsichtlich der Oxyd[illegible]
des Naphtalins eine gröſsere Rolle zur Gewinnung von Phtalonsäure aus [illegible]
(siehe weiterhin) als von Phtalsäure spielen, da das zweiterwähnte Oxydati[illegible]
verfahren des Naphtalins keine Phtalonsäure liefert.

Naphtalin hat allen älteren Experimentatoren für so schwer oxyd[illegible]
gegolten, daſs es lange Zeit üblich gewesen ist, erst das Naphtalin d[illegible]
Chlor in Naphtalintetrachlorid $C_{10}H_8Cl_4$ überzuführen, und nach Marign[illegible]
Vorschlage aus dem Jahre 1842 dieses leichter angreifbare Derivat d[illegible]
Kochen mit Salpetersäure in Phtalsäure überzuführen. Auch die Techn[illegible]
sich noch in den achtziger Jahren dieses Verfahrens der Phtalsäuredarst[illegible]
bedient. Erst im Jahre 1891 teilte Lüddens[2] mit, daſs sie nunmehr [illegible]
nisch durch Oxydation von Naphtalin oder Naphtalinsulfosäure mit dem C[illegible]
säuregemisch aus Natriumpyrochromat und Schwefelsäure im groſsen [illegible]
gestellt werde. So ist nach ca. fünfzigjähriger Arbeit die Aufgabe, Napl[illegible]
direkt billig zur Phtalsäure (bekanntlich eine Abkürzung des Wortes Naph[illegible]
säure) zu oxydieren, erstmalig gelöst worden.

Tscherniak hatte bereits ausführliches darüber mitgeteilt, wie [illegible]
Phtalonsäure nebst Phtalsäure aus Naphtalin mittelst Kaliumpermang[illegible]
(siehe näheres bei diesem) erhält, als er[4] fand, daſs man das Perman[illegible]
bei der Darstellung dieses Säuregemisches aus dem Naphtalin mit g[illegible]
Vorteil durch Manganat ersetzen kann, sobald man nur in genügend [illegible]
dünnter Lösung arbeitet.

Als Manganat wird das Produkt benutzt, welches die Fabriken [illegible]
auf Permanganat weiter verarbeiten. Die Oxydation mit ihm erforde[illegible]
fünf Siebentel der Zeit wie mit Permanganat, und die Ausbeute an [illegible]
ist auf dieselbe Menge aktiven Sauerstoffs berechnet, über ein Drittel [illegible]
als beim Gebrauch von Permanganat.

Für kleine Vorversuche im Laboratorium wird man sich die Man[illegible]
lösung am bequemsten durch Zugabe von etwas Alkohol zu einer alkal[illegible]
Lösung von Permanganat herstellen.

Wendet man eine ungenügende Menge Wasser an, so geht die Oxy[illegible]
sehr langsam und schwierig von statten, und die erhaltene Säuremen[illegible]
eine geringe. Ganz anders gestaltet sich aber der Vorgang, wenn die Ingred[illegible]
bei einer reichlichen Menge Wasser zur Wechselwirkung gebracht [illegible]
Die Reaktion ist alsdann in wenigen Stunden beendet und liefert das [illegible]
säure- und Phtalonsäuregemisch in fast theoretischer Menge, und um [illegible]
Phtalonsäure je mehr Wasser man angewendet hat.

Zur Darstellung von 10 kg des Säuregemisches, in welchem die P[illegible]
säure ganz bedeutend vorwaltet, werden beispielsweise 10 kg Napht[illegible]
1000 Litern Wasser mit einer Menge Kaliummanganat, welche 90 kg K[illegible]
enthält, am Rückfluſskühler oder unter Druck bis zur Entfärbung [illegible]
Alsdann wird das überschüssige Naphtalin (ca. 2,5 kg) mit Wasserdam[illegible]
blasen, die rückständige Lösung vom Braunstein abfiltriert, und wi[illegible]
Permanganat angegeben ist, weiterverarbeitet.

[1] *Ann.* 42. 215. — [2] *Ch. Z.* 1891. 585. — [3] *D. R.-P.* 86914.
[4] *D. R.-P.* 79693.

ıer hatte bereits BAEYER das Manganat zur Oxydation solcher Körper ; welche durch Kaliumpermanganat sogleich zu weit oxydiert werden, unter den gleichen Bedingungen wie dieses angewendet, weit schwächer lbe wirkt.

; unbemerkt muſs im Jahre 1890 die Mitteilung von FAHLBERG und :übergegangen sein, wonach die Darstellung der o-Sulfaminbenzoesäure n so erfolgt, daſs man o-Toluolsulfamid mit alkalischer Manganat-xydiert, obgleich sie angaben, daſs die Ausbeute fast die theoretische ı wendet nach ihnen zweckmäſsig einen Überschuſs von Manganatlösung ı Oxydation vollzieht sich bei Wasserbadtemperatur schon in wenigen Aus der dunkelgrünen Lösung scheiden sich reichliche Mengen von ein ab. Nach Beendigung der Oxydation, welche sich daran erkennen ſs beim Ansäuern eines Teiles der Lösung und Extraktion desselben er der nach dem Abdestillieren des Äthers bleibende Rückstand voll-löslich in Sodalösung, also frei von Amid ist, reduziert man den ıſs an Manganat mit Alkohol. Die stark alkalische Flüssigkeit wird äurezusatz nahezu neutralisiert, vom Braunstein abfiltriert, stark ein-t, angesäuert und mit Äther extrahiert.

Kaliumperchlorat.

r werden weiterhin sehen, daſs durch Einwirkung von Schwefelsäure-l auf Anthrachinon und seine Abkömmlinge bei niederer Temperatur [ydroxylgruppen in das betreffende Molekül eingeführt werden können. erden wir finden, daſs man zum gleichen Resultate kommt, wenn man ıchender Schwefelsäure anhydridfreie Säure, also gewöhnliche Schwefel-ler Schwefelsäuremonohydrat anwendet, wobei jedoch eine wesentlich Temperatur und die schützende Wirkung der Borsäure nötig sind.

ährend somit in diesen Fällen die Schwefelsäure selbst das oxydierende st, gelingt es auch durch Einwirkung von anderen Oxydationsmitteln Schwefelsäure gelöste Anthrachinonderivate in diese direkt Hydroxyl-einzuführen. Als solche Oxydationsmittel dienen Braunstein, wie ıen, auch Arsensäure läſst sich verwenden, dann ist aber meist wieder Temperatur erforderlich.

uch mittels des elektrischen Stromes,[2] das sei nebenbei bemerkt, kann :felsäurelösung das Anthrachinon bis zum Hexaoxyanthrachinon oxydiert was wohl darauf beruht, daſs durch Einwirkung des Stromes auf die lsäure aktiver Sauerstoff gebildet wird, der dann ähnlich wie die er-Oxydationsmittel wirkt.)

ı weiteres, allgemeiner als Braunstein oder Arsensäure anwendbares Oxy-ıittel dieser Kategorie ist dann in der Überchlorsäure[3] gefunden worden. ın trägt z. B. in eine Lösung von 10 kg Anthrachryson in 200 kg lsäure von 66° B bei 100—150° 5 kg Kaliumperchlorat ein, wobei ıhafte Reaktion eintritt. Die Einwirkung ist beendet, wenn das hryson verschwunden ist. Durch Aufarbeiten der Schmelze erhält :xaoxyanthrachinon.

'. 21. 243. — [2] *D. R.-P.* 74353. — [3] *D. R.-P.* 86969.

Oder man trägt in eine Lösung von 10 kg Alizarin in 200 kg Ol
von 20 prozentigem Anhydridgehalt nach und nach unter Umrühren
feingepulvertes Kaliumperchlorat ein, indem man Sorge trägt, daſs die T
peratur nicht über 30° steigt. Hierauf rührt man noch einige Stunden
durch, bis die Reaktion vollendet ist. Sodann gieſst man in 2000 Liter
wasser, dem 10 kg Natriumbisulfit, um entstandene Chinongruppen zu Hy
chinongruppen zu reduzieren, zugesetzt sind, kocht auf und filtriert.
Rückstand besteht auch hier aus Hexaoxyanthrachinon.

Das Kaliumperchlorat $KClO_4$ wird neuerdings massenhaft, als Ne
produkt bei der Darstellung des Chilisalpeters, aus dem Natriumperchl
hergestellt und verdiente wohl auch sonst zu Oxydationszwecken herangez
zu werden. Die Bindung des Sauerstoffs in ihm ist von der im Kaliumchl
$KClO_3$ jedenfalls sehr verschieden; entwickelt es doch im Gegensatz
letzteren und ganz gegen Erwarten beim Erhitzen mit Salzsäure kein Chl
Vermag es also den Wasserstoff im Chlorwasserstoff nicht zu oxydieren
werden auch seine Wirkungen auf organische Substanzen von denen
Kaliumchlorats stark abweichen.

Kaliumperkarbonat.

Die Salze der Überkohlensäure, welche die allgemeine Formel

$$\begin{array}{l} O{=}C{<}^{O.M}_{O} \\ O{=}C{<}^{O}_{O.M} \end{array}$$

besitzen, werden erhalten, wenn man Lösungen der Alkalikarbonate be
kohlensauren Ammoniums, welche bei —10° bis —16° mit den betref
Salzen[1] gesättigt sind, elektrolytisiert. Sie entstehen in der Nähe der
als Salze mit stark oxydierenden Eigenschaften, während an den Ka
Alkalioxydhydrate bezw. Ammoniak erzeugt werden. Beim Elektrol
von Pottaschelösung kommt man so zu einem bläulich gefärbten am
Salz, dem überkohlensauren Kalium $K_2C_2O_6$, welches selbst Wasser
über wenig beständig ist, und deshalb rasch abfiltriert werden muſs
oxydierende Wirkung dieser Salze auf organische Substanzen ist bisher
untersucht. Sie verdienen aber gewiſs Beachtung. Ihre Unbeständigk
sie schon bei sehr niedriger Temperatur wieder zerfallen läſst, also b
niedriger Temperatur freiwerdenden Sauerstoff zur Verfügung stellt, m
vielleicht für sehr empfindliche Oxydationen, bei denen gerade das A
bei niedriger Temperatur von gröſstem Nutzen sein mag, verwendbar.

Kaliumpermanganat.

Im Kaliumpermanganat haben wir wohl das brauchbarste alle
dationsmittel für organische Stoffe vor uns, denn es giebt kein zweites, m
man so verschiedenartige Erfolge erzielen kann. Hauptgrund hierfür i
man mit ihm in neutraler und dauernd neutral bleibender, in alkalis

[1] *D. R.-P.* 91612.

Bikarbonat saurer, sowie in durch stärkere Säuren angesäuerter
beiten kann. Dazu kommt weiter, dafs, wie namentlich neuerdings
wurde, seine Verwendung auch in fester Form für bestimmte Oxy-
cke besonders angebracht ist. Selbstverständlich ist seine Wirkung
en verschiedenen Bedingungen eine sehr verschiedene. In mineral-
ung verbrennt es viele Stoffe direkt zu Kohlensäure und Wasser.
und COTTAU,[1] dafs die Einwirkung des Mittels auf eine wässerige
n Chloralhydrat schon in der Kälte geradezu zerstörend und zwar in
en verläuft; in der ersten wird das Molekül des Chlorals vollkommen
und entwickeln sich Chlor, Sauerstoff und Kohlensäure, während
npermanganat in Braunstein und Kaliummanganat übergeführt wird,
tztere alsdann in der zweiten Phase aus dem Chloral Chloroform
leichzeitig treten neue Mengen Kohlensäure und Sauerstoff auf, allein
res Chlor.

aufserdem die Benutzung des Permanganats zu einer so angenehmen
der eintretende Farbumschlag, falls es in der Lösung völlig zur Oxy-
braucht ist, sowie die Bequemlichkeit, mit der jeder Überschufs von ihm
erden, ja mit der der sich bei seiner Anwendung in neutraler oder
: Lösung ausscheidende Braunstein hernach momentan in Lösung
werden kann. Dieses erreicht man nach beendeter Oxydation durch
ner Lösung von Natriumbisulfit und Ansäuern mit Schwefelsäure,
augenblicklich aller Braunstein als Mangansulfat in Lösung geht.
mit Kaliumpermanganat oxydierten Lösung kann man daher z. B.
abe von Bisulfit und Schwefelsäure, worauf sie wasserhell zu sein
e dafs eine Filtration nötig wäre, sogleich das Oxydationsprodukt
ester u. s. w. ausschütteln. Will man aber nach Oxydation in
oder neutraler Lösung jede Säurezugabe bei Zerstörung des Über-
ermeiden, weil diese Zugabe, solange noch Permanganat vorhanden
ich auf das bereits entstandene Oxydationsprodukt wirken könnte,
nan Methylalkohol oder ameisensaures Natrium zu, worauf infolge
lichen Oxydation dieser Zusätze nach mehrstündigem Stehen eben-
ge Entfärbung eingetreten ist, und aller Braunstein als Schlamm
liegt. Diesen kann man nunmehr abfiltrieren, oder wenn das jetzt
ist, ebenfalls durch Zugabe von Natriumbisulfitlösung und Schwefel-
Lösung bringen, um auch hier die Filtration zu ersparen.

ationen mit Permanganat pflegen also, was eine weitere Annehm-
t, zu farblosen Lösungen zu führen, so dafs auch das Oxydations-
us ihnen sogleich farblos erhalten wird, somit die nach der Be-
mit anderen Oxydationsmitteln so oft zur Reinigung des Produktes
handlung mit Tierkohle fortfällt.

ist benutzt man kaltgesättigte Lösungen von Permanganat, welche
on ihm enthalten.

die zahlreichen Verfahren, nach denen man mit ihm arbeiten kann,
ch zu gestalten, wollen wir, nachdem wir Beispiele für seine Wirk-
nter verschiedenen Bedingungen kennen gelernt haben, sie einteilen
welche sich in neutraler, alkalischer, bikarbonat- und eigentlicher
sung, sowie bei seiner Anwendung in fester Form vollziehen.

---

8 R. 376.

Für die abweichende Wirkung des Permanganats je nach den Beding
seiner Anwendung seien folgende Beobachtungen des Verfassers[1] ang
Nachdem die oft unternommene Oxydation der Cholalsäure mit K
permanganat ca. 40 Jahre nur zu harzigen Produkten geführt hatte, kann
jetzt auf diesem Wege auch wohlkrystallisierte, zum Teil noch nicht be
Abkömmlinge von ihr erhalten, wenn man die geeigneten Bedingungen ei
Die Ausbeuten sind so zufriedenstellende, dafs von ihnen aus der w
Abbau der Cholalsäure möglich sein wird. Das Oxydationsmittel li
bisher Dehydrocholsäure, Biliansäure, Isobiliansäure und Ciliansäure.

Um zur Dehydrocholsäure zu kommen, löst man 2 g alkoholfreie Ch
säure in wässerigem Natriumkarbonat, giebt eine Lösung von 6 g Perman
zu, leitet Kohlensäure ein und entfärbt nach 5 Stunden durch Zugabe
Natriumbisulfit und verdünnter Schwefelsäure. Man erhält so Dehydro
säure in einer Ausbeute von 30 %. Dehydrocholsäure erhält man eben
wenn man in ganz neutraler Lösung arbeitet, also etwa 2 g Cholalsäu
Natriumkarbonat löst, zur Lösung 6 g Permanganat und 6 g Magnesium
in je 300 ccm Wasser gelöst, setzt, und 2 Tage stehen läfst. Hier be
die Ausbeute nur 23 %. Da man nun nach HAMMARSTENS[2] Oxydat
methode der Cholalsäure mit Chromsäure in Eisessig bis zu einer Ausbeute
80 % an Dehydrocholsäure kommt, hat die Permanganatmethode für die
winnung dieser Säure nur noch theoretisches Interesse.

Weit günstiger liegen die Verhältnisse hinsichtlich der Biliansäure. I
Säure ist schon von MYLIUS[3] und auch von LATSCHINOFF[4] erhalten wo
Ihre Darstellung nach dem Verfahren der genannten Autoren ist höchst
bequem, und die Ausbeute ist eine so unbedeutende, dafs sie als Ausg
material für weitere Untersuchungen kaum in Betracht kommen konnte.
folgender Art, die sogleich grofse Quantitäten Cholalsäure in Angriff zu ne
gestattet, und im Gegensatz zu den schwierigen älteren Verfahren als
mühelos zu bezeichnen ist, kann man aber beliebige Mengen von ihr
stellen. Man löst 100 g vom Krystallalkohol befreite Cholalsäure in
triumkarbonat und giefst diese Lösung in 15 Liter einer 2 prozentigen Lö
von Kaliumpermanganat. Andere Konzentrationsverhältnisse geben weit sch
tere Ausbeuten. Nach 2 Tagen entfärbt man durch Zugabe von Nat
bisulfit und Schwefelsäure. Nach weiteren 24 Stunden filtriert man den
weifsen Niederschlag ab, und erhält so 53 % rohe Biliansäure. Die M
laugen kann man, wenn man nicht sehr viel Schwefelsäure genommen
eindampfen. Sie bleiben wasserhell, enthalten aber nur noch sehr
Biliansäure neben viel saurem Harz. Die rohe Biliansäure ist, wie
MYLIUS gefunden hat, ein Gemisch von Biliansäure und Isobiliansäure,
niemals zum Krystallisieren zu bringen ist. Die Trennung derselben be
er über ein saures Kaliumsalz oder vermittelst ihrer Ester, Methoden die
schlechte Ausbeuten geben. Dagegen läfst sich diese, infolge ihrer Herst
schon ziemlich reine Rohsäure leicht folgender Art zerlegen. Man träg
Material in siedendes Barytwasser ein, von dem man auf 50 g Säure
800 ccm kaltgesättigte Lösung verwendet. Biliansaures Barium ist in h
und kaltem Wasser leicht löslich, isobiliansaures Barium dagegen in h
Wasser so gut wie unlöslich. Man filtriert deshalb siedend an der P

[1] *B.* 32. 683. — [2] *B.* 14. 75. — [3] *B.* 20. 1982. — [4] *B.* 19. 479.

at säuert man mit Salzsäure an. Ausbeute an Biliansäure
läure, also etwa 44 $^0/_0$ der in Arbeit genommenen Cholalsäure.
inung der Isobiliansäure trägt man das isobiliansaure Barium
Lösung von Natriumkarbonat ein und dampft auf dem Wasser-
me. Extrahieren mit heifsem Wasser liefert eine Lösung von
Natrium, aus der Salzsäurezusatz die Isobiliansäure ausfällt.
an ihr beträgt 2 $^0/_0$ der in Arbeit genommenen Cholalsäure.
n Biliansäure längere Zeit mit Natronlauge im Reagensglas, so
zunehmender Konzentration die Flüssigkeit gelb, sie ist also
r nicht ganz beständig. Sie wurde deshalb nunmehr in Gegen-
er Natronlauge mit Permanganat behandelt. Nur beim Ein-
enden Bedingungen geht sie auf diesem Wege in guter Aus-
ieue, Ciliansäure genannte, Verbindung über. Man löst 5 g
40 ccm Natronlauge von 12 $^0/_0$ Gehalt, giebt 10 g Permanganat
'asser gelöst hinzu und kocht im Rundkolben so stark als
n das Kochen in einer offenen Porzellanschale giebt weit
sbeuten.

$$)_2\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases} + O_{12} = C_{17}H_{27}O_4\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases} + 4\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Biliansäure — Ciliansäure

ns 20 Minuten ist völlige Entfärbung eingetreten. Man kann
olcher Portionen nebeneinander kochen und hernach zusammen
en. Die entstandene neue Säure hat die Eigenschaft, völlig
allen, so dafs sie nicht filtrierbar ist. Die Flüssigkeit sieht
ls ob Stärkemehl in ihr gequollen wäre. Sie wurde deshalb
ausgeschüttelt. Im Wasser ist die Säure verhältnismäfsig lös-
unlöslich in einer nicht einmal sehr konzentrierten Lösung
rem Natrium. Nachdem dieses erkannt war, konnte das Aus-
eden werden. Die Säure hat den Namen Ciliansäure erhalten.
ieidung verfährt man nunmehr am besten so, dafs man die
peroxyd erfüllte Flüssigkeit erkalten läfst, und ihr sodann ge-
und genügend 20prozentige Schwefelsäure bis zur Entfärbung
g zufügt. Aus der jetzt an Natriumsulfat sehr reichen Lösung
aufe von 24 Stunden die Ciliansäure in spitzen Platten ab.
n sei bemerkt, dafs die vielen, noch sehr nahe liegenden Me-
enen man Permanganat auf Cholalsäure zur Einwirkung bringen
ige Produkte geben. Arbeiten in der Wärme führten nicht
l zu krystallisierten Produkten.

a) in anfänglich neutraler Lösung.

ler Lösung zerfällt das Permanganat als Oxydationsmittel im
Gleichung

$$2\,KMnO_4 + H_2O = 2\,MnO_2 + 2\,KOH + O_3,$$

gansuperoxyd als Hydrat ausfällt.
ien Zerfall wird also Ätzkali frei. Folglich wird auch, wenn

man von neutralen Lösungen ausgeht, die Flüssigkeit infolge der An
des Oxydationsmittels an sich alkalisch.

Dafs dieses Alkali die Wirkung sehr beeinflussen kann, wissen
den Mitteilungen auf den vorangehenden Seiten. Soll seine Wirksamk
geschlossen werden, so fügt man deshalb zur Lösung von vornherein
lich Magnesiumsulfat. Infolge der Anwesenheit von diesem tritt dann i
Flüssigkeit an Stelle von freiem Alkali freie Magnesia auf, die bekan
im Wasser so gut wie unlöslich ist, ihm also eine eigentliche alk
Reaktion nicht mehr erteilt.

Betrachten wir nun zuerst Oxydationen in nur anfänglich n
Lösung.

Wie sich diese öfters schon in der Kälte vollziehen, zeigt uns
hinsichtlich der Aufarbeitung der erhaltenen Lösung sich ziemlich
lich gestaltende Oxydation.

SKRAUP[1] oxydierte Cinchonin so zu Cinchotenin, dafs er 200 g C
mit 90 g Schwefelsäure, also als schwefelsaures Salz, in Wasser lö
2 Liter verdünnte und je 100 ccm der Lösung mit 285 ccm einer 5
tigen Chamäleonlösung tropfenweise und unter stetem Umrühren v
wobei das die Cinchoninlösung fassende Becherglas in kaltem Wasse
und der Zusatz des Oxydationsmittels so reguliert war, dafs keine Erw
eintrat. Sodann wurde vom Mangansuperoxydhydrat abfiltriert, mit
lauge stark alkalisch gemacht und ein jetzt aus Cinchotin mit noc
Mangansuperoxydhydrat bestehender Niederschlag erhalten. Nach noch
Filtration wurde mit verdünnter Schwefelsäure nahezu neutralisiert, da
Kohlensäure gesättigt und auf dem Wasserbade auf 1,5 Liter konz
Die dicke, dunkelgefärbte Flüssigkeit wurde mit 1,5 Liter Alkohol v
wobei viel Kaliumsulfat ausfiel, das, nachdem das Magma längere Ze
gestanden hatte, abfiltriert wurde. Hierauf wurde die Lösung erst de
destillieren, dann durch Eindampfen wiederum konzentriert, worauf Cinc
auskrystallisierte, von dem die weiter eingeengten Mutterlaugen no
zweite und dritte Krystallisation lieferten. Im ganzen wurden 98 g
tenin erhalten.

ULLMANN[2] digerierte 60 g p-Chlortoluol mit 150 g Permangan
3 Liter Wasser 12—15 Stunden auf dem Wasserbade und kam
Parachlorbenzoesäure

$$C_6H_4<^{Cl}_{CH_3} + O_3 = C_6H_4<^{Cl}_{COOH} + H_2O\,.$$

Diese Reaktion bleibt also nicht beim Aldehyd als Zwischenstufe ste

Höchst merkwürdig ist nun ein Fall, wo Permanganat auf sozus
direktem Wege die Überführung einer Methylgruppe in die Aldehy
ermöglicht, und so von der p-Nitrotoluolsulfosäure $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ SO_3H & (2)\\ NO_2 & (4)\end{cases}$ zur
benzaldehydsulfosäure $C_6H_3\begin{cases}CHO & (1)\\ SO_3H & (2)\\ NO_2 & (4)\end{cases}$ zu kommen ermöglicht. Beim

[1] *Ann.* 197. 377. — [2] *Am. Ch.* 16. 533.

erden wir ausführliches darüber hören, wie dieses Oxydationsmittel)toluolsulfosäure in 1 Mol. Dinitrodistilbendisulfosäure überführt b dort). Diese Dinitrodistilbendisulfosäure wird nun durch Per- ı 2 Mol. p-Nitrobenzaldehydsulfosäure oxydiert

$$\underset{NO_2}{\overset{CH=\!=\!=\!=\!=\!=HC}{C_6H_3(SO_3H)\;\; (HO_3S)C_6H_3}}\;\;\;\underset{NO_2}{} + O_2 = 2\;\underset{NO_2}{\overset{CHO}{C_6H_3}}SO_3H\;.$$

verfährt man nach GREEN und WAHL[1] so, dafs man 20 g dinitro- osaures Natrium in 500 ccm kaltem Wasser löst und in diese auf ı° abgekühlte Lösung langsam eine Lösung von 8,75 g Kalium- t in 175 ccm kaltem Wasser einfliefsen läfst. Nach vollendeter wird angewärmt, um die Abscheidung des gebildeten Braunsteins rn, letzterer abfiltriert und das Filtrat nach dem Neutralisieren re so lange eingedampft, bis beim Abkühlen die Sulfosäure des lehyds auskrystallisiert. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Auf ;e mag so manches Stilbenderivat in einen Aldehyd überführ-

ıpermanganat soll nach älteren Angaben[2] Naphtalin in viel Kohlen- venig Phtalsäure überführen. Wie aber TSCHERNIAC[3] konstatiert ıt hauptsächlich o-Karboxyphenylglyoxylsäure $C_6H_4<^{CO-COOH}_{COOH}$, abgekürzten Namen Phtalonsäure gegeben hat, wovon wir schon ydation mit Manganat erfuhren.

arstellung von 10 kg Phtalonsäure werden 12 kg Naphtalin mit umpermanganat und 750 Liter Wasser am Rückflufskühler oder k bis zur Entfärbung erhitzt. Alsdann wird das überschüssige etwa 3,5 kg, mit Wasserdämpfen überdestilliert, die rückständige ı Manganhyperoxyd abfiltriert und eingeengt, oder auch, nachdem ıuert hat, zur Trockne gedampft. Die Phtalonsäure wird von der gebildeten Phtalsäure (etwa 1,4 kg Phtalsäure auf 10 kg Phtalon- dem anorganischen Salz durch Behandeln mit Wasser und orga- ventien getrennt und durch Umkrystallisieren völlig gereinigt.

: und TRÜMPY[4] empfehlen nach diesem Verfahren im Labora- ender Art zu arbeiten.

Naphtalin, 625 g Kaliumpermanganat und $6^1/_4$ Liter Wasser einer grofsen Blechflasche mit aufsteigendem Kühler während den zum lebhaften Sieden erhitzt. Nachdem die Lösung farb- en ist, kann man den Kühler umdrehen und durch Konzen- ıigstens einen Teil des Naphtalins mit den Wasserdämpfen ab- Bei Darstellungen im kleinen ist es aber ebenso zweckmäfsig, soweit abkühlen zu lassen, bis das Naphtalin fest geworden ist. t und konzentriert, nachdem man etwas mehr Schwefelsäure zu- t, als der Bildung von neutralem Kaliumsulfat entspricht, also für

). 3097. — [2] *Ann.* 144. 71. — [3] *D. R.-P.* 79693. — [4] *B.* 31. 370.

obige Mengen eine Säure, welche 220—240 g H_2SO_4 enthält. Nach
vollständig bis zur Trockne eingedampft hat, zieht man mit Äther
durch Lösen in sehr wenig Wasser trennt man die sehr leicht lösliche
säure von der Phtalsäure. Es wurden so 80—95 g bei 110° getr
Phtalonsäure und 8—10 g Phtalsäure erhalten, was der Ausbeute
die TSCHERNIAC in seinem Patent angiebt.

Wie es für den guten Erfolg einer Oxydation nicht nötig ist, d
zu oxydierende Körper im Wasser gelöst ist, wenn er in ihm nur
teilt wird, ersehen wir aus folgendem Verfahren, das für den Abbau
zierterer Verbindungen von allgemeinem Interesse ist.

Will man nämlich den Abbau einer organischen Verbindung du
dation bewirken, ohne dafs sich vor dem Eintreten oder während d
zesses intramolekulare Umlagerungen vollziehen, so verwendet man
TIEMANN und SEMMLER[1] zweckmäfsig Chamäleonlösung. Auf einen
Abbau, z. B. des äufserst leicht veränderlichen Pinens, eines Terpens
Formel $C_{10}H_{16}$, darf nur dann mit einiger Sicherheit gerechnet werd
die erste Oxydation in neutraler oder schwach alkalischer Lösung
da dieser Kohlenwasserstoff bei Anwesenheit von Wasser durch sau
tien alsbald weitgehend verändert wird, gegen alkalische Agentien
hältnismäfsig beständig ist. So bildet sich eine nach der Formel
zusammengesetzte gesättigte Ketonsäure als Hauptprodukt, zu 50—
Gewicht des angewandten Pinens, wenn man 300 g von ihm mit
Wasser emulsioniert und in die Emulsion, welche sich in einem mi
Rührwerk versehenen Behälter befindet, unter stetem Umrühren u
Kühlung nach und nach 700 g in 6 Liter Wasser gelöstes Kaliumper
tropfen läfst. Die vom Mangansuperoxydhydrat getrennte Flüssigk
auf 2 Liter eingedampft, unter starker Kühlung mit Kohlensäure
und alsdann, behufs Entfernung unveränderten Pinens und der bei
dation entstandenen neutralen oder schwach sauren Körper entweder
holt ausgeäthert oder mit Wasserdampf destilliert, wobei Pinen und die
produkte in den Äther, bezw. das Destillat übergehen. Der auf die
andere Weise behandelten Lösung wird die gebildete Pinonsäure na
Ansäuern mit Schwefelsäure durch Äther entzogen.

GOLDSTEIN kam vom o-Nitrophenol zum Dinitrodiphenol

$$2\,C_6H_4<^{NO_2}_{OH} + O = {}^{HO}_{O_2N}>C_6H_3-C_6H_3<^{OH}_{NO_2} + H_2O,$$

indem er zum Nitrophenol so lange eine Lösung von Kaliumperm
setzte, bis die anfänglich gelbe Farbe der Flüssigkeit in eine braune u
Nach dem Übertreiben des unverändert gebliebenen Nitrophenols mit
dampf löste er sodann das zurückgebliebene Dinitrodiphenol mittels
lauge und fällte es aus dem Filtrat vom Braunstein mittels Salzsäu

Eine bei Oxydationen mit Permanganat häufiger zu beobachte
scheinung ist, dafs mit dieser Oxydation eine gleichzeitige Addition

[1] *B.* 28. 1345.

o verhält es sich z. B. mit der lange gekannten Überführung
ı Allantoin ·

$$
\begin{array}{l}
\text{-NH}\searrow \\
\qquad \text{CO} \\
\text{-NH}\nearrow \quad + O + H_2O = CO\left\langle \begin{array}{l} NH-CH-NH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\; CO-NH \\ NH_2 \end{array} \right\rangle CO + CO_2 .
\end{array}
$$

)

ımer eine schlechte Ausbeute gegeben, bis sie endlich CLAUS[1]
tiven machte, indem er feststellte, daſs 2 Mol. Kaliumperman-
Mol. Harnsäure in der Kälte oxydieren, daſs also auf 1 Mol.
ı 1 Atom Sauerstoff kommen muſs. Wenn man jede Er-
let und möglichst bald, nachdem die Farbe des in richtig
ge zugesetzten Chamäleons verschwunden ist, vom Braunstein
erauf sofort mit Essigsäure übersättigt, scheidet die farblose,
Iangan enthaltende Lösung im Laufe von 24 Stunden 94 $^0/_0$
Menge an Allantoin ab.

; dann gefunden, daſs es eine allgemeine Reaktion der un-
n ist, bei dieser Oxydation, wenn sie vorsichtig ausgeführt
n zu geben. Man löst dazu die ungesättigte Säure mit Hilfe
Ienge Natriumkarbonat auf und läſst in die sehr stark ver-
'eil Säure 60—100 Teile Wasser) und durch Eiskühlung
hezu 0° gehaltene Lösung eine zweiprozentige Lösung von
ıgsam unter Umschütteln eintröpfeln. So liefert auf diesem
ure (Phenylakrylsäure) in guter Ausbeute Phenylglycerinsäure

$$H-COOH + O + H_2O = C_6H_5-CH.OH-CH.OH-COOH .$$

hr ausführliche Untersuchungen über diese Reaktion anstellen
auch für den Akrylsäurerest gilt, wenn er an einem stick-
ge sitzt, wie wir aus folgendem ersehen.

nd SHERMAN[3] haben nämlich z. B. die Akrylsäure der

(Chinolinring, N)—CH=CH—COOH

: zur entsprechenden Glycerinsäure

(Chinolinring, N)—CH.OH—CH.OH—COOH

n Zwecke läſst man zu einer stets auf 0° abgekühlten Lösung
lakrylsäure in 0,5 Liter Wasser und der zugehörigen Menge
e unter fortwährendem mechanischem Umrühren innerhalb
cm einer halbprozentigen Permanganatlösung flieſsen. Nach

— [2] *B.* 21. 919. — [3] *Ann.* 287. 35.

beendigter Einwirkung wird vom Manganoxydhydrat abfiltriert, da
mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne gedampft und der feste R
wieder in möglichst wenig Wasser aufgelöst. Giebt man zur wässerigen
keit nun mit aller Vorsicht in der Kälte so viel Soda, daſs eben noch
saure Reaktion herrscht, so scheidet sich infolge des Aussalzens die
glycerinsäure krystallinisch ab. Läſst man bei der Oxydation die Te
über 0° steigen oder das Oxydationsmittel zu schnell zutropfen,
man als Verunreinigung kleine Mengen unangegriffener Chinolyl
nebst Chinaldinsäure $C_9H_6N—COOH$, indem also, dem allgemeinen
über die Oxydation von Seitenketten entsprechend, dann auch hier
samte Seitenkette zu einer Karboxylgruppe oxydiert wird.

b) in dauernd neutraler Lösung.

Ein Beispiel des Erfolges einer Oxydation in dauernd neutraler L
haben wir schon Seite 856 angeführt.

Nach Thiele[1] erfolgt die Oxydation des Phenylsemikarbazids zu P
azokarbonamid

$$C_6H_5—NH—NH—CO—NH_2 + O = C_6H_5—N=N—CO—NH_2 + H_2O$$

am besten in neutraler Lösung. 20 g Semikarbazid in möglichst
kochendem Wasser gelöst, werden auf Eis gegossen. Darauf setzt man
Magnesiumsulfat zu und läſst bei etwa 20° C. so lange gesättigte Pe
ganatlösung zulaufen, als dieselbe noch verbraucht wird. Eine Gasentwi
findet dabei nicht statt. Das ausgeschiedene Superoxyd und die Ma
werden mit schwefliger Säure in Lösung gebracht. Das ungelöst
bleibende Phenylazokarbonamid bildet ein orangegelbes Pulver, das
Umkrystallisieren gereinigt wird.

Auch technische Verwertung hat diese Oxydation in dauernd neu
Lösung wegen ihrer vorzüglichen Ausbeute gefunden.

Bedson und King[2] hatten durch Oxydation von Acet-o-toluidid

NH.CO.CH_3
CH_3

die Acetanthranilsäure

NH.CO.CH_3
COOH

durch Oxydation mit Permanganat in schwach essigsaurer Lösung erh
Allein die Ausbeute nach diesem Verfahren ist im besten Falle 30%,
bessere Ausbeuten werden auch nicht erzielt, wenn man die Oxydation
mineralsaurer oder in alkalischer Lösung vornimmt.

[1] *B.* 28. 2599. — [2] *J. B.* 1880. 703.

ber der Oxydationsflüssigkeit Magnesiumsulfat zugefügt, also das Reaktion sich bildende Alkali stetig entfernt wird, so steigt die f 75 bis 85%.

hitzt z. B. 5 kg Acet-o-toluidid[1] und 10,33 kg krystallisiertes lfat mit 600 Liter Wasser in einem mit Rührer, Thermometer und ersehenen emaillierten Kessel auf 75 bis 80°, bis klare Lösung t, worauf unter Rühren 14,6 kg krystallisiertes Kaliumpermanganat auf einmal zugegeben werden. Die Temperatur steigt dabei auf rd bis zum völligen Verschwinden des Permanganats, welches tunde erfordert, auf dieser Höhe erhalten. Die heiſse Lösung und das eingeengte Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure ange- als farbloser Niederschlag ausfallende Acetanthranilsäure wird m Waschen gepreſst und bei 70° getrocknet.

c) in alkalischer Lösung.

nwendung von Permanganat in Gegenwart von überschüssigem auch kohlensaurem Alkali findet ebenfalls häufig statt.

[2] löste reine Orthotoluylsäure in überschüssiger Natronlauge und Lösung alsdann mit etwas mehr Permanganat als der Gleichung

$$H_4\left<{}^{CH_3}_{COOH}\right. + 2KMnO_4 = 2MnO_2 + 2H_2O + C_6H_4\left<{}^{COOK}_{COOK}\right.$$

Nach 10stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war die Oxydation ie schwach grüne Lösung wurde durch etwas Alkohol entfärbt, durch Salzsäure die entstandene Phtalsäure ausgefällt.

löste 2 g Nitrooxyzimmtsäure (Schmelzpunkt 218°) in Soda, er- dem Wasserbade und gab langsam 5 g Permanganat in Lösung längerem Erhitzen wurde angesäuert, der ausgeschiedene Braun- Zugabe von Natriumbisulfit in Lösung gebracht, und die klare mit Äther ausgeschüttelt, aus welchem die bei der Reaktion ent- trooxybenzoesäure

$$H_3\begin{cases}NO_2\\OH\\CH=CH-COOH\end{cases} + O_5 = C_6H_3\begin{cases}NO_2\\OH\\COOH\end{cases} + H_2O + 2CO_2$$

rde.

YER[4] oxydierte das Diacetat des p-Xylilenalkohols

$$C_6H_4\left<{}^{CH_2-C_2H_3O}_{CH_2-C_2H_3O}\right. \quad \text{zu Terephtalsäure} \quad C_6H_4\left<{}^{COOH}_{COOH}\right.,$$

in einer groſsen Schale auf dem Wasserbade mit 1 Liter Wasser Natronlauge vom spez. Gew. 1,22 erwärmte und allmählich ner 10prozentigen Permanganatlösung eintrug. Schlieſslich wurde, noch so viel Permanganat zugesetzt, daſs die Flüssigkeit violett d diese Farbe auch nach 3stündigem Erhitzen auf dem Wasser- ielt. Nach Zerstörung des überschüssigen Permanganats ward das

-P. 94629. — [2] B. 7. 1058. — [3] B. 22. 297. — [4] Ann. 245. 139.

abgeschiedene Hyperoxyd auf dem Koliertuch abfiltriert und wegen s... feinen Verteilung mit sodahaltigem Wasser ausgewaschen, welches d... laufen dieses Niederschlages verhindert. Ein sehr allmählicher S... zur erwärmten Flüssigkeit bewirkt die Abscheidung der Tereph... Nadeln in einer Ausbeute von 125 $^0/_0$ des als Ausgangsmaterial ve... Paraxylols.

In sehr verdünnten Lösungen können Oxydationen dieser A... quantitativ verlaufen. So gründen Fox und Wanklin[1] auf der O... einer höchstens 0,25 prozentigen alkalischen Glycerinlösung mittels Pe... eine quantitative Bestimmungsmethode des ersteren.

d) in saurer Lösung.

Arbeitet man in sauren Lösungen, so ist das Mangan zum Sch... gelöstes Oxydul vorhanden, denn dann geht die Oxydation im S... Gleichung

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = O_5 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

vor sich. Auf 2 Mol. Permanganat werden hier also 5 Atome Sa... disponibel. Man pflegt in diesem Falle so zu arbeiten, dafs man abwe... Säure und Permanganat zugiebt, also nicht die ganze Säuremenge vo... herein zusetzt. Die Methode ist nur für ziemlich beständiges Aus... material verwendbar, da sonst die Gefahr völliger Oxydation droht. A... man so, dafs man während der Oxydation durch die mit Bikarbon... setzte Lösung Kohlensäure leitet, so erhöht schon diese schwache Sä... Wirkung bedeutend, wenn auch die Gefahr der völligen Oxydation g... sein wird.

Von der kräftigen Wirkung des Permanganats in mineralsaurer L... wird uns folgendes Patent ein sehr gutes Beispiel geben, in welchem e... dient, den in einer Verbindung befindlichen Schwefel gleich bis zur Grupp... zu oxydieren, nämlich geschwefelte Naphtalinabkömmlinge in Naphtal... säuren überzuführen.

Durch Oxydation dieser Schwefelverbindungen kann man zu Sulf... kommen, die sonst kaum darstellbar sind. So waren bis dahin Naphtal... sulfosäuren erhalten worden 1. durch Behandeln von Naphtalin oder Nap... sulfosäuren mit sulfierenden Mitteln, 2. durch Eliminieren der Amidog... aus α- oder β-Naphtylaminpolysulfosäuren. Hierbei können natürli... solche Naphtylaminpolysulfosäuren in Betracht kommen, welche durch Su... von α- oder β-Naphtylamin dargestellt sind, denn die durch Nitrier... darauffolgendes Reduzieren aus Naphtalinsulfosäuren dargestellten A... naphtalinsulfosäuren (Naphtylaminsulfosäuren) liefern beim Ersatz der A... gruppe durch Wasserstoff die angewendeten Naphtalinsulfosäuren zurü...

Beim Sulfieren von Naphtalin- oder Naphtylaminsulfosäuren tritt wie Armstrong[2] nachwies, die neu eintretende Sulfogruppe niemals in O... Para- oder Peristellung zu einer bereits vorhandenen Sulfogruppe ein.

---

[1] *Z. A.* 25. 587. — [2] *Proc. chem. soc.* 1890. 133.

lieb denn die Zahl der bekannten Naphtalinpolysulfosäuren im
zur Zahl der theoretisch möglichen gering, bis folgendes im
12 beschriebene Verfahren[1] bekannt wurde, welches den gröfsten
noch unbekannten Polysulfosäuren des Naphtalins darzustellen ge-
nd das wohl auf manch anderen Kohlenwasserstoff übertragen wer-

geht dabei von Schwefelverbindungen (Sulfhydrylderivaten, Sulfiden,
u. s. w.) der Naphtalinsulfosäuren aus, und behandelt dieselben mit
smitteln. Dabei wird die schwefelhaltige Gruppe zur Sulfogruppe
und es resultiert eine Polysulfosäure. Die Ausgangsprodukte jener
erbindungen der Naphtalinsulfosäuren können auf verschiedene Weise
werden. Am besten gelangt man zu ihnen mittels der von LEUCKART[2]
ien Methode. Danach läfst man auf die Diazoverbindungen aro-
Amine xanthogensaure Salze einwirken und zersetzt die zunächst
nen Xanthogensäureverbindungen durch Behandeln mit Alkalien.
onaphtalinchlorid läfst sich so z. B. Naphtylsulfhydrat erhalten.
r leichten Oxydierbarkeit des letzteren, die schon der Luftsauerstoff
ntstehen zum mehr oder weniger grofsen Teile nebenher stets die ent-
en Disulfide, und unterwirft man Diazonaphtalinmonosulfosäuren der
ig von xanthogensauren Alkalien, so resultieren beim Verseifen der
gebildeten Xanthogensäureprodukte fast ausschliefslich Naphtalin-
disulfide (bezw. deren Salze) von der Formel:

$$\begin{array}{l} C_{10}H_6.SO_3H \\ \dot{S} \\ \dot{S} \\ \dot{C}_{10}H_6.SO_3H \end{array}$$

Schwefelverbindungen kann man übrigens auch in analoger Weise
ohlensauren Salzen und Diazoverbindungen gewinnen, wie LUSTIG[3]
hat.

diese Art lassen sich sämtliche α- und β-Naphtylaminmono-di- und
ren durch Diazotieren und Behandeln der entstandenen Diazo-
gen mit thiokohlensauren oder xanthogensauren Salzen in Schwefel-
gen überführen, die bei der Oxydation Naphtalin-di-tri- und tetra-
n liefern. Als beste Oxydationsmittel erweisen sich Manganate.

Ausgangsmaterial für die Darstellung der $\alpha_1\,\alpha_2$-Naphtalindisulfosäure
enige Disulfidverbindung, welche man durch Einwirkung diazotierter
äure auf äthylxanthogensaures Kalium und darauffolgendes Verseifen
hst entstehenden α-Xanthogennaphtalinsulfosäure gewonnen wird.[4]
ses Naphtalinsulfosäuredisulfids werden unter Zusatz von Soda bis
alkalischen Reaktion in etwa 600 Liter Wasser gelöst. Zu der
isung läfst man eine Auflösung von 50 kg Kaliumpermanganat in
r Wasser unter Umrühren zufliefsen, bis eine Rotfärbung etwa
e bestehen bleibt. Dann wird aufgekocht, filtriert und das Filtrat
Neutralisieren mit Salzsäure und Einengen mit der nötigen Menge
umlösung versetzt. Man erhält einen sandigen Niederschlag des

---

R.-P. 70296. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 41. 179. — [3] *Gazz. chim.* 21. 218.
r. *Ch.* 2. 41. 219.

Bariumsalzes der neuen Säure. Durch Kochen mit Sodalösung wi
Natriumsalz übergeführt.

Die Darstellung der Naphtalin-$\alpha_1\,\beta_2\,\beta_3\,\alpha_4$-tetrasulfosäure gestalt
folgender Art: 10 kg des aus diazotierter α_1-Naphtylamin-$\beta_2\,\beta_3\,\alpha_4$-tri

SO_3H N═══N SO_3H
SO_3H HO_3S
SO_3H HO_3S

durch Einwirkung auf xanthogensaures Kalium und nachherige Ve
gewonnenen Naptalintrisulfosäurebisulfids

SO_3H S——S SO_3H
SO_3H HO_3S
SO_3H HO_3S

werden in 100 Liter Wasser unter Zusatz von Soda bis zur alk
Reaktion gelöst. Die alkalische Lösung wird mit einer Lösung von
Kaliumpermanganat in 100 Liter Wasser wie vorhergehend beschrieb
diert. Die filtrierte Lösung des tetrasulfosauren Salzes wird nac
Neutralisieren mit Salzsäure eingedampft, bis sich eine Krystallhau
Beim Erkalten krystallisiert dann das Salz der Tetrasulfosäure

SO_3H SO_3H
SO_3H
SO_3H

aus.

Zur Jodosobenzoesäure[2] kommt man so, dafs man 2 Teile fein
o-Jodbenzoesäure

$$C_6H_4<^{J}_{COOH} + O = C_6H_4<^{(JO)}_{COOH}$$

mit 40 Teilen einer Permanganatlösung übergiefst, die in 300 ccm
Permanganat enthält. Dazu werden dann 4 Teile konzentrierte Schw
in 30 Teilen Wasser gelöst, gegeben, worauf das ganze zum Sied
wird. Nach sehr kurzem Kochen versetzt man sofort mit 280 Teile
kocht nochmals eine halbe Minute und filtriert heifs. Beim Erkalten
sich alsdann die Jodosobenzoesäure aus.

Eine sehr vorsichtige Art dieser Oxydation ist folgende. Lav
5—10 g Trithioameisensäurephenylester, dessen Oxydation mit Na
und Permanganat nur Benzolsulfosäure lieferte, in Benzol und se
und nach unter beständigem Schütteln mit Permanganatlösung so viel
säure zu, dafs die Flüssigkeit dauernd schwach sauer blieb. Nach

[1] *D. R.-P.* 56068. — [2] *D. R.-P.* 69384. — [3] *B.* 23. 1415.

Einwirkung wurde die Reaktion durch Erhitzen auf dem Wasser-
Ende geführt und überschüssiges Permanganat durch schweflige
fernt. Im wässerigen Filtrat befanden sich allerdings auch jetzt
e Mengen Benzolsulfosäure. Aus dem getrockneten Braunsteinrück-
rahierte Alkohol aber nunmehr das gesuchte Disulfonsulfid. Verfährt
ch so, dafs man den in wenig Benzol gelösten Ester[1] mit einer
en Mischung gleicher Teile 5prozentiger Permanganatlösung und
ger Schwefelsäure unter beständigem Schütteln nach und nach ver-
von neuem zugesetztes Permanganat nicht mehr entfärbt wird, löst
as Manganhyperoxyd mit schwefliger Säure, so hinterbleibt das im
unlösliche Oxydationsprodukt beim Verdunsten des Benzols in
Ausbeute.

keines der bis dahin üblichen Oxydationsverfahren Tetrabromxylol
romterephtalsäure irgendwie vollständig überzuführen vermocht hatte,

$$C_6Br_4{<}{CH_3 \atop CH_3} + O_6 = C_6Br_4{<}{COOH \atop COOH} + 2H_2O,$$

s RUPP,[2] dieses mittels einer kombinierten Oxydationswirkung von
rmanganat und Salpetersäure zu erreichen. Dazu wurden 3 g Tetra-
ylol mit 2 g Kaliumpermanganat und 30 ccm Salpetersäure vom
w. 1,15—1,20 6—8 Stunden lang im Einschlufsrohr auf 180° er-
nach der Körper in nadelig krystallisierte Säure verwandelt und das
als Nitrat in Lösung gegangen ist. Die Temperatur bedarf einer
en Regulierung, da eine Erhöhung derselben Zerstörung der Substanz
e hat.

Oxydation von Tetrachlor-p-xylol wurden 2 g Kaliumpermanganat
ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. ca. 8 Stunden ebenfalls auf
itzt.

se Oxydationen zeigen uns, welche Schutzwirkung das
h vorhandene Halogen hier ausübt, denn dafs p-Xylol an
e Oxydation zu Terephtalsäure auf diesem Wege ertrüge,
t anzunehmen, es würde wohl sicher völlig zerstört wer-
Während reichliche Nitrogruppen, wie wir vom Trinitro-
her wissen, das Oxydieren erleichtern, und auch die
ung der Amidogruppe in den Benzolring seine Wider-
ihigkeit gegenüber Oxydationsmitteln mindert, scheinen
he Mengen von Halogen es also sehr zu erschweren. Ein
s merkwürdiges Beispiel, das wir des Zusammenhanges
gleich mit heranziehen wollen, für die schützende Wirkung
hbargruppen auf eine Methylgruppe, und die Möglichkeit der
ing dieser Schutzwirkung, lernen wir zwei Seiten weiter-
nen. Während nämlich die Methylgruppe in der Tolyl-
sigsäure $C_6H_4{<}{CH_3 \atop NH-CH_2-COOH}$ zur Karboxylgruppe direkt
dieren nicht gelungen ist, macht dieses gar keine
igkeiten, wenn man vorher das zweite Amidwasserstoff-

———

[1] 25. 347. — [2] *B.* 29. 1625.

atom alkyliert, also z. B. von der Acetyltolylamidoessig
$C_6H_4<^{CH_3}_{N<^{CH_2-COOH}_{CO-CH_3}}$ oder wenn man von der Nitrosyltolyl
essigsäure ausgeht.

e) in festem Zustande.

Die Verwendung von festem Permanganat, das man als solches Lösungen zusetzt, oder das man direkt mit dem zu oxydierenden K geradezu erhitzt, scheint, wie sich in neuerer Zeit immer mehr zeigt, ebenfalls mit vorzüglichem Erfolge anwendbare Oxydationsform zu sein.

Schon lange hat man auf aromatische Sulfide trockenes Permanganat essigsaurer Lösung wirken lassen, um sie zu Sulfonen zu oxydieren, man es in gepulvertem Zustande in theoretischer Menge zugab. Doch das Verfahren ziemlich unbeachtet.

Knorr[1] hat 20 Teile 1-Phenyl-3-methylpyrazol in 1200 Teilen 17p zentiger Schwefelsäure gelöst und sie durch 200 Teile Permanganat, unter Eiskühlung allmählich in feingepulvertem Zustande zufügte, oxy Anfangs verläuft die Reaktion rasch unter lebhafter Kohlensäureentwick wird sie träger, so giebt man noch etwas konzentrierte Schwefelsäure Nach beendigter Oxydation wurde vom vorhandenen Braunstein ab die freie Schwefelsäure durch 460 Teile Chlorbarium entfernt, und die salzsaure Lösung des Methylpyrazols eingedampft. Schwächt man die Wi standsfähigkeit des Benzolkerns durch Einführung einer Amidogruppe ab, geht die Oxydation des Amidophenylmethylpyrazols, das man durch Nitr und Reduzieren leicht aus dem genannten Ausgangsmaterial erhält, rasch und leichter vor sich.

Die Oxydation des Dimethylfurazans

$$\begin{matrix} CH_3-C=N \\ | \quad\quad \rangle O \\ CH_3-C=N \end{matrix} \quad \text{zur Methylfurazankarbonsäure} \quad \begin{matrix} CH_3-C=N \\ | \quad\quad \rangle O \\ COOH-C=N \end{matrix}$$

führt man nach Wolff[2] am besten folgender Art aus.

Zu einer kalten Lösung von 6 g Dimethylfurazan in 150 g verdünn Schwefelsäure (1 : 1 H_2O) werden unter häufigem Umschütteln 50 g fein pulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen gegeben. Sobald Probe auf Zusatz von Wasser völlige Entfärbung zeigt, giefst man die Flüssigkeit in Eiswasser, filtriert ab und zieht das Filtrat einige Male Äther aus. Die Säure hinterbleibt zunächst beim Abdestillieren des Ät als dickes Öl, das im Exsiccator bald erstarrt. Die trockene Krystalle deren Gewicht 5—6 g beträgt, wird durch Umkrystallisieren aus hei Benzol gereinigt. Als Nebenprodukte treten Blausäure, Salpetersäure, gewöhnlich auch etwas Furazandikarbonsäure auf; letztere ist in B kaum löslich.

Nach Mauthner und Suida[3] soll sich Tolylamidoessig
$C_6H_4<^{CH_3\ (1)}_{NH-CH_2-COOH\ (2)}$ (welche man aus Toluidin und Monochloressig

---

[1] *Ann.* 279. 220. — [2] *B.* 28. 71. — [3] *M. Ch.* 9. 727.

; zur zugehörigen Säure, die, weil das Ausgangsmaterial auch
heifst, als Phenylglycin-o-karbonsäure $C_6H_4<^{COOH}_{NH-CH_2-COOH}$
wird, oxydieren lassen. Die Säure hat hernach ihre grofse
in der Indigosynthese erhalten. Aber im Gegensatz zur freien
ı sich, worauf wir schon hinwiesen, wie 1898 gefunden wurde,
bindungen[1] mit festem Permanganat leicht und glatt oxydieren.
ıspendiert dazu 20,7 kg Acet-o-tolylglycin $C_6H_4<^{CH_3}_{N<^{CH_2-COOH}_{CO-CH_3}}$
r Wasser, und versetzt bei einer Temperatur von 80° nach und
) kg krystallisiertem Permanganat. Die Oxydation vollzieht sich
egebenen Temperatur in kurzer Zeit. Nachdem die Flüssigkeit
filtriert man vom Braunstein ab, und säuert das Filtrat mit
e an, worauf sich die Acetphenylglycinorthokarbonsäure sofort
a abscheidet.
ɛann man so verfahren, dafs man 26,9 kg Benzoyl-o-tolylglycin
r Wasser suspendiert und durch allmähliche Zugabe von 35 kg
ɜm Permanganat bei 80° oxydiert. Hier scheidet sich die Benzoyl-
ıonsäure hernach als Öl ab, welches aber bald erstarrt.
nüssen die Erfolge des Arbeitens nach diesem Verfahren nicht
ıchen genügen, und wie man Amidogruppen auch in ganz anderer
uf dem Wege des Acylierens u. s. w. schützen kann, ersehen wir
ɜm Wege, der so zur Phenylglycinkarbonsäure führt, dafs man
ı[2] nitrosiert, das entstandene Nitroso-o-tolylglycin zu Nitroso-
-o-karbonsäure oxydiert, und diese Nitrosoglycinkarbonsäure durch
des Nitrosyls in Phenylglycinkarbonsäure überführt. Hier erfolgt
hutz der stickstoffhaltigen Seitenkette während der Oxydation
ɪierung. Das Nitrosyl bietet dabei im Vergleich mit den
n Vorteil, dafs es sich bei niedriger Temperatur mit
n ohne Nebenreaktion und ohne Zersetzung unter
.reabspaltung, welche beim Acetylieren und Benzoylieren
lglycins eintritt, vereinigen läfst

$$ <^{N(NO)-CH_2-COOH}_{CH_3} + 3O = C_6H_4<^{N(NO)-CH_2-COOH}_{COOH} + H_2O. $$

einen Überschufs von Permanganat ist Nitrosophenylglycin-
besonders in alkalischer und neutraler Lösung sehr beständig,
ındelt sich nicht in eine am Stickstoff nitrierte Säure.
itrosierung des Tolylglycins werden 33 g von ihm in 300 ccm
ɜr Schwefelsäure und 300 ccm Wasser gelöst, und unter Eis-
rch Zusatz einer wässerigen Lösung von 15 g Natriumnitrit nitro-
: sich Nitroso-o-tolylglycin als Öl abscheidet. Dieses Produkt löst
von der schwefelsauren Flüssigkeit zu trennen, mit etwa 230 g
ı auf, und trägt in die auf 75—85° erwärmte Lösung unter
nählich 80 g pulverisiertes Kaliumpermanganat und dann so viel

[1] *D. R.-P.* 102893. — [2] *D. R.-P.* 121287.

3—4prozentige Permanganatlösung ein, bis die Oxydation beendet. Um die Nitrosophenylglycinkarbonsäure abzuscheiden, wird die alkalische Lösung mit Eis gekühlt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit salz gesättigt, worauf sie krystallinisch ausfällt. (Die Abspaltung der gruppe erfolgt etwa so, dafs man 45 g der Säure und 60 g kryst. Soda in 600 ccm Wasser löst, und nach Zusatz von 300 ccm 15 proz. Natronlauge allmählich 90 g Zinkstaub einträgt. Nach etwa einstündigem Kochen ist die Ammoniakentwickelung beendet, worauf man die Phenyl- karbonsäure durch Salzsäure ausfällt, und aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Semmler[1] fand bei seinen Versuchen, das Myristicin $C_{12}H_{14}O_3$, ein Benzolderivat ist, und mit der Myristinsäure nichts zu thun hat, dieren, dafs Salpetersäure sowie Chromsäure viel zu heftig einwirken, brauchbar zu sein. Als bestes Mittel erwies sich ihm Kaliumpermanganat. 4 g von diesem werden zu äufserst feinem Pulver zerrieben und mit schmolzenem Myristicin übergossen, so dafs das Kaliumpermanganat ständig damit durchtränkt wird. In einer Kältemischung zum Erstarren gebracht, wird das Ganze zu feinem Pulver zerdrückt und langsam in Portionen in Wasser, welches auf 90—100° gehalten wird, eingetragen. vollendeter Oxydation erhitzt man zum Sieden, filtriert heifs und Manganrückstand mehrere Male mit heifsem Wasser aus. Aus dem scheidet sich der Myristicinaldehyd $C_7H_4O_2<^{O.CH_3}_{CHO}$ ab. Auf Ansäuern Filtrats von diesem mit Phosphorsäure scheidet sich jetzt aus Myristicinsäure $C_8H_7O_3$—COOH aus.

Kaliumpersulfat.

Ihre ausgedehnten Arbeiten über Oxydationen mit Peroxyden Baeyer und Villiger[2] mit Untersuchungen über die oxydierende des Kaliumpersulfats. Weiteres über diese finden wir bei der Sulfo- säure. Sie brachten das „Carosche Reagens“ in drei Formen zur An- Erstens als trockenes Reagens. Dazu wurden 11 g konzentrierter säure in einer Reibschale mit 10 g Kaliumpersulfat verrieben, Minuten langem Stehen 30 g gepulvertes Kaliumsulfat hinzugegeben nochmals so lange verrieben, bis ein ganz trockenes Pulver entstand. In dieser Form ist das Reagens bei Abschlufs von Feuchtigkeit halt- für die meisten Zwecke am brauchbarsten.

Das flüssige Reagens wurde durch Zusammenreiben von Kalium- mit dem dreifachen Gewicht konzentrierter, mit einem Mol.-Gew. Wa- setzter Schwefelsäure erhalten.

Das verdünnte Reagens endlich stellten sie so her, dafs sie 1 zentrierter Schwefelsäure und 10 g Kaliumpersulfat verrieben und mit 50 ccm brachten.

Zur Oxydation von Menthon wurde das trockene aus 38 g dargestellte Reagens in einem Erlenmeyer-Kolben mit Eiswasser

[1] *B.* 24. 3821. — [2] *B.* 32. 3628.

hlich unter Umrühren 15 g Menthon $C_{10}H_{18}O$ hinzugesetzt mit der
dafs die Temperatur nie über 20° stieg. Nach 24stündigem Stehen
bräunliche Masse mit Wasser versetzt, einige Male ausgeäthert
Ätherlösung erst mit Bikarbonat, dann mit verdünnter Natronlauge
ttelt. Die alkalilöslichen braunen Substanzen wurden nicht näher
t, dagegen die im Äther zurückgebliebenen 9 g der fraktionierten
n unterworfen. Auf diesem Wege wurde ein Lakton von der Formel
erhalten.

rgiefst man vor dem Zusatz des Menthons das trockene Reagens mit
so erreicht die Ausbeute an Lakton 90%.

Oxydation des Terpineols wurden 5 g von ihm unter Zusatz einiger
Äther mit 50 ccm des verdünnten Reagens geschüttelt. Als das
nach ganz kurzer Zeit verschwunden war, wurde die Flüssigkeit
umkarbonat neutralisiert, zur Trockne gebracht und mit Alkohol
. Es wurde so in reichlicher Ausbeute ein sirupöses, bei 15 mm
wischen 185—190° siedendes Produkt erhalten, welches sich als
tahydrocymol erwies.

h war schon gefunden worden, dafs Persulfat auch hydroxylierend
ole bezw. substituierte Phenole wirkt. So kann man auf diesem
B. aus der Salicylsäure $C_6H_4.OH(1)COOH(2)$ die Hydrochinon-
re $C_6H_4.OH(1)COOH(2)OH(4)$ erhalten. Diese Hydroxylierung
ich an der Parastellung im Verhältnis zum schon vorhandenen Hydr-

löst hierzu 180 g Salicylsäure[2] in 4 Litern verdünnter Natronlauge,
aOH enthaltend. Unter Abkühlen giebt man eine Lösung von
liumpersulfat in 3,5 Liter Wasser hinzu und läfst unter andauerndem
2—3 Tage stehen oder erwärmt einige Zeit auf 40°. Das Ver-
n des aktiven Sauerstoffs stellt man auch hier durch Prüfen einer
älte mit Salzsäure angesäuerten Probe der Lösung mit Jodkalium-
ier fest. Ist es eingetreten, so macht man in der Kälte sauer, und
mit Äther unverändert gebliebene Salicylsäure aus. Man erhitzt
um Kochen, wobei der Zerfall eines intermediären Zwischenprodukts
ieht. Schüttelt man die erkaltete Lösung jetzt wiederum mit Äther,
man als Rückstand aus diesem die Hydrochinonkarbonsäure in
sbeute.

LIEBERMANN und VOSSWINKEL[3] war das Kaliumpersulfat schon
lgender Art benutzt worden. Der aus je 1 kg Cochenille bezw. aus
Cochenillekarmin bereitete Farbstoff befand sich in 3 Litern an-
r wässeriger Lösung. Zu dieser wurden bei gewöhnlicher Temperatur
stes Kali, in etwa 250 ccm Wasser gelöst, und 100 g mit Wasser
nes Kaliumpersulfat gegeben. Nach kurzer Zeit trat ein Farben-
ein, indem die violette Farbe der Lösung in Gelbbraun überging,
zugleich ein brauner, zum Teil aus anorganischen Salzen bestehender
lag abschied. Von diesem wird abfiltriert, das Filtrat angesäuert
1/6 seines Volumens eingedampft, wobei die Lösung tief nachdunkelt.
ösung wurde dann mit Äther, dem absichtlich etwas Alkohol zu-

33. 860. — [2] *D. R.-P.* 81297. — [3] *B.* 30. 688.

gesetzt war, ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliefs bei destillieren schwach gelbliche krystallinische Krusten. Das Ausschütteln mufste oftmals wiederholt werden, um die gesamte ätherlösliche Substanz extrahieren. Die Ausbeuten waren, solange kleinere Mengen Substanz 50 g Karmin in Arbeit genommen wurden, nicht gerade ausnehmend indem sie etwa 10% des vorhandenen Farbstoffs an der neuen Sä ergaben; mit wachsender Materialmenge aber verschlechterten sie sich trächtlich, so dafs z. B. bei der gröfsten, noch ohne Kenntnis dieser Sä von uns verarbeiteten Portion von 7,5 kg Cochenille schliefslich nur 41 rohem Oxydationsprodukt erhalten wurden. Es waren infolge dieser dation mehrere Säuren entstanden, deren Trennung recht umständlich

Kaliumpyrochromat.

Das Kaliumpyrochromat wird auch heute meist noch unrichtig kurzweg Kaliumbichromat[1] genannt. Seine Formel $K_2Cr_2O_7$ entspricht aber der des Kaliumpyrosulfats $K_2S_2O_7$ und nicht der des Kaliumb $KHSO_4$.

An seiner Statt findet jetzt immer mehr das weit leichter im und, was wichtiger ist, im Gegensatz zum Kaliumpyrochromat auch essig lösliche Natriumpyrochromat Verwendung, siehe deshalb auch bei In rein chemischer Beziehung ändert sich durch diesen Ersatz nichts.

Um das Pyrochromat als Oxydationsmittel für organische Kör benutzen, macht man meist aus ihm mittels Schwefelsäure, die man bis 3 Teilen Wasser verdünnt hat, die Chromsäure frei. Dieses „Chrom gemisch" gelangt sehr häufig zur Verwendung. Man nimmt meist auf 4 $K_2Cr_2O_7$ 55 Teile H_2SO_4, welch letztere also etwa mit dem doppelten Wasser verdünnt wird. Das so erhaltene Gemisch setzt man dem zu dierenden zu, oder läfst es in dünnem Strahle zufliefsen, worauf si Reaktion nicht gerade häufig in der Kälte vollzieht, sondern meist Kochen unterstützt werden mufs.

Ein Überschufs an Schwefelsäure über die theoretische Menge pf Oxydation zu beschleunigen. Nach Beilstein[2] soll man für arom Kohlenwasserstoffe das Vierfache ihres Gewichts an Pyrochromat ver und Popow[3] empfiehlt als passende Mischung für Ketongewinnung $K_2Cr_2O_7$, 1 Teil Schwefelsäure und 10 Teile Wasser.

Die Wirksamkeit des Gemisches berechnet man unter der Annahme die Chromsäure bei der Reaktion in Chromoxyd Cr_2O_3 übergeht.

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + O_3.$$

Auf ein Molekül Pyrochromat werden also drei Atome Sauerstoff dis

Die seinerzeit von Fittig[4] geäufserte Ansicht, dafs alle Orthoverbin beim Behandeln mit Pyrochromat und Schwefelsäure nicht die für di

[1] Die erste genauere Untersuchung über die Anwendbarkeit des Pyro als Oxydationsmittel auf nassem Wege hat Penny (*J. pr. Ch.* 1. 55. 210) für der Titrierung gemacht.

[2] *Ann.* 133. 4. — [3] *Ann.* 161. 291. — [4] *Z. Ch.* 1871. 179.

bindungen charakteristischen Oxydationsprodukte liefern, sondern ; werden, kann nach einzelnen im Laufe der Jahre gemachten en nicht mehr voll aufrecht erhalten werden.[1]

ın mit dem Gemisch Säuren, welche im Wasser sehr schwer unlöslich sind, zu oxydieren, so löst man sie erst in Natrium-ter möglichster Vermeidung eines Überschusses, und läfst dann, xydationsgemisch auf solche Säuren in feiner Verteilung einwirken Lösung zur siedenden Chromsäuremischung laufen.

ıuch nach PFEIFER[2] Chromsäure als Oxydationsmittel für Alkohole, ldehyde überzuführen, besonders brauchbar sein soll, so läfst sich ıtion doch ebenfalls unter passend ausprobierten Bedingungen guter Ausbeute mit dem Chromsäuregemisch ausführen. Die in beiderlei Anwendungsformen eignet sich deshalb besonders gewinnungen aus Alkoholen, weil sie fast niemals dessen sofortige tion zur Säure veranlafst, wie das z. B. Kaliumpermanganat zu

winnung von Isobutylaldehyd verfährt LIPP[3] daher so, dafs er tylalkohol und 750 ccm Wasser in eine Retorte bringt und 95 g ›yrochromat freigemachte Chromsäure zugiebt. Dazu löst er die e Menge Pyrochromat in ihrem fünffachen Gewicht warmen d setzt die berechnete Menge Schwefelsäure zu. Nach Erhitzen ıinhalts auf 70—80° läfst er dieses Oxydationsgemisch durch inem Hahn versehenen Trichter allmählich zutropfen. Verfasser Vermeidung jeder Weiterveränderung des Aldehyds vorteilhaft, illation gleichzeitig Kohlensäure durchzuleiten, um sie möglichst n. Aus dem Destillat wird der Aldehyd schliefslich durch ıit saurem Natriumsulfit in Form seiner Bisulfitverbindung ab-aus der ihn eine Destillation mit der genügenden Menge von ›onatlösung wieder in Freiheit setzt.

lie Überführung von Alkoholen von hochmolekularer Konstitution (Aldehyde) läfst sich mittels der Mischung in ausgezeichneter ı der BECKMANNschen[5] Methode ausführen, mit Hilfe deren er hol, welches für schwierig oxydierbar galt, fast quantitativ in ›n überführte. Zu einer Lösung von 60 g (1 Mol.) Kaliumpyro-l 50 g (2,5 Mol.) konzentrierter Schwefelsäure in 300 ccm Wasser, etwa 30° gebracht ist, bei welcher Temperatur Salz auszukrystalli-ıt, fügt man auf einmal 45 g Menthol. Dieses färbt sich sofort infolge der Bildung einer Chromverbindung tief schwarz. Nun ı nur noch fleifsig zu schütteln, um den Oxydationsprozefs sich ı lassen. Die Flüssigkeit nimmt eine tiefdunkelbraune Färbung ie sich freiwillig mehr und mehr erwärmt. Unter vorübergehendem ;eht das Menthol vollkommen in eine kleinkrystallinische Chrom-über. Erst wenn die Temperatur auf 53° steigt, zerschüttelt sich schwarze Chromverbindung zu einer braunen Masse, die alsbald eidung von Menthon zerfliefst. Sollte die angegebene Temperatur

'h. 1. 36. — [2] *B.* 5. 699.
205. 2. — [4] *B.* 26. 822.
250. 325.

nicht erreicht werden, so nimmt man äufsere Wärme zu Hilfe; bei g
Substanzmengen kühlt man entsprechend ab.

Dafs Aldehyde vorkommen, die durch das Chromsäuregemisch n
oxydiert werden, ersehen wir aus den Angaben KIRPALS,[1] der p-As
aldehyd in Eisessig löste und hierzu die berechnete Menge Pyroch
verdünnter Schwefelsäure gelöst, zufügte. Alsbald tritt eine lebhafte
ein, die Flüssigkeit färbt sich grün, gleichzeitig scheidet sich ein g
Niederschlag ab. Da dieser Niederschlag in allen angewandten
mitteln fast unlöslich war, konnte er nur durch wiederholtes Lösen
moniak und Fällen mit Essigsäure gereinigt werden, worauf er
p-Azoxybenzoesäure erwies.

Manchesmal ist es nötig, konzentriertere Schwefelsäure, als
gegeben wurde, zu verwenden. So gelingt nach GRÄBE und SCHUL
Oxydation des Thioxanthons — die übrigens mit Chromsäure in Ei
erfolgt — mit Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure nur, wen
50prozentig zur Anwendung kommt. Man erhält Benzophenonsulf

$$C_6H_4<{}^{S}_{CO}>C_6H_4 + O_2 = C_6H_4<{}^{SO_2}_{CO}>C_6H_4.$$

An Stelle der Schwefelsäure können auch andere Säuren zum F
der Chromsäure aus dem Pyrochromat Verwendung finden. Die
von ihnen ist wohl die Essigsäure, neben der aber Salpetersäure und
auch in Betracht kommen, obgleich bei letzterer die Gefahr
entwickelung vorhanden ist.

Kaliumpyrochromat und Eisessig vermögen geradezu zu fast th
Ausbeuten zu führen. So erhält man fast quantitativ Naphta
Acenaphten, wenn man nach ANSELM[3] so verfährt: 100 g Acenap

H_2C —CH_2 (Strukturformel des Acenaphtens),

600 g fein pulverisiertes Kaliumpyrochromat und 1200 ccm Eises
zuerst während fünf Stunden auf dem Wasserbade auf ungefähr 8
und dann am Rückflufskühler 25 Stunden lang bis zum Sieden d
erhitzt. Der Kolbeninhalt wird hernach in kaltes Wasser gegoss
viel Schwefelsäure zugegeben, bis eine schwer lösliche, das Filt
hindernde Chromverbindung in Lösung gegangen ist. Der abfiltrie
schlag wird kochend in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung
Tierkohle entfärbt und dann gefällt. Es werden so 125 g Säure

COOH COOH (Strukturformel der Naphtalsäure)

statt der theoretischen 140 g erhalten. (Siehe aber beim Natriumpy

[1] *B.* 30. 1599. — [2] *Ann.* 263. 10. — [3] *B.* 25. 653.

umpyrochromat und Salpetersäure[1] sind ehemals verwendet
ydierten GRÄBE und LIEBERMANN 1 Teil Tetrabromanthracen
iromsaurem Kalium und 5—6 Teilen farbloser Salpetersäure
in einem geräumigen Kolben. Anfangs ist die Reaktion sehr
ntweicht Brom. Nachdem die Entwickelung der Bromdämpfe
wird mit Wasser verdünnt, und die ausgefallene gelbe Masse
irachinon aus Benzol umkrystallisiert. (Die Oxydation gelingt
Chromsäure und Eisessig.)
ndung von Salzsäure zum Freimachen der Chromsäure scheint
schränkt geblieben zu sein. So empfahl HEINZEMANN[2] An-
Kaliumpyrochromat und Salzsäure zu Anthrachinon zu oxy-
iem späteren Patent[3] sollen 10 kg o-Amidophenol mit 20 kg
200 Litern Wasser in Lösung gebracht werden, worauf man
h eine Lösung von 10 kg Kaliumpyrochromat zufliefsen läfst.
'eit neutralisiert man die freie Säure und salzt den entstandenen
stoff mit Kochsalz aus.

n Angaben eines weiteren Patentes,[4] in welchem mit einer
zugleich eine Oxydation verbunden wird, findet, wenn man
te des Diphenylmethans in Lösung bei Gegenwart von Mon-
rt, die synthetische Bildung von Triphenylmethan-(Rosanilin-)
att. Falls die betreffenden Basen schwer im Wasser löslich
'usatz von Alkohol bei der Bildung zweckmäfsig.

äthyldibenzyldiamidodiphenylmethandisulfosäure werden z. B. in
en Menge verdünnter Natronlauge gelöst, und mit einer Lösung
iphenylamin in 100 kg Alkohol und 22 kg Salzsäure von
zt. Dann giebt man 20 kg Pyrochromat zu und erwärmt
uf dem Wasserbade. Nach dieser Zeit wird der Alkohol ab-
Lösung filtriert und der rotblaue Farbstoff mit Kochsalz ab-
eine Bildung und Zusammensetzung ergiebt folgende Gleichung:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_7H_7 \end{matrix}.SO_3H \quad \begin{matrix} C_7H_7 \\ C_2H_5 \end{matrix}.SO_3H + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH + O_2 = HO-C\left\{\begin{matrix} C_6H_3.N\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_7H_7 \end{matrix}.SO_3H \\ C_6H_4.NH.C_6H_5 \\ C_6H_3.N\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_2H_5 \end{matrix}.SO_3H \end{matrix}\right. + H_2O.$$

en des Diphenylamins sowie die entsprechenden tertiären Basen
Resultate.

Kupferacetat.

[5] oxydierte eine sehr empfindliche Hydrazoverbindung von der
$_{18}N_4O_4$ so, dafs er 1 g der Verbindung in 15 ccm absolutem
er Wärme löste, und zu der siedenden Flüssigkeit eine heifse,
l mit etwas Eisessig versetzte Lösung von 0,7 g neutralem
zufügte. Filtrierte er alsdann die durch Ausscheidung von
rot gefärbte Flüssigkeit auf Eis, so schieden sich nach kurzer

ppl. 7. 288. — [2] *D. R.-P.* 4570. — [3] *D. R.-P.* 59964.
62339. — [5] *B.* 24. 2693.

Zeit gelbe Nadeln des Oxydationsproduktes von der Formel $C_{24}H$
Der ursprüngliche Körper hatte durch diese Oxydation also vier W
atome verloren.

Kupferlösung, alkalische.

Die Brauchbarkeit alkalischer Kupferlösungen als Oxydations
seit langer Zeit, aber allgemeiner nur für den Traubenzucker, bek
dient jedoch hier nicht zur Darstellung von Oxydationsprodukten,
nur zu seinem Nachweis, der selbst im Urin,[1] wo doch eine gan
Nebensubstanzen die Reaktion erschweren, am besten mit ihrer Hil
wird, indem das infolge der Oxydation sich aus dem Kupferoxyd
Kupferoxydulhydrat sich unlöslich abscheidet, und so seine Gegen
zeigt. Die zahlreichen Oxydationsprodukte, die sich hierbei aus dem T
zucker bilden, sind bis heute nicht entwirrt.

HABERMANN und KÖNIG[2] haben Kupferoxydhydrat in alkalisch
neutraler) Lösung oft unter mehrstündigem Kochen als Oxydations
die verschiedenen Zuckerarten verwendet. Galaktose lieferte z. B.
Kohlensäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Milchsäure, sowie nicht fest be
andere Säuren.

Meist wird die Lösung des Kupferhydroxyds in der Natronlauge
Zugabe von Weinsäure erreicht. Dieses von FEHLING angegebene Ve
hat den Nachteil, daſs die Flüssigkeit allmählich verdirbt, indem
der Kälte bei langem Stehen das gelöste Kupferoxyd die Weinsäure
Abscheidung von Oxydul angreift, sie also oxydiert. Nimmt man ab
SCHMIEDEBERGS[3] Vorschlag an Stelle von Weinsäure Mannit, so b
man eine sich nicht ändernde, und selbst für quantitative Zuckerbestim
jahrelang brauchbar bleibende Lösung. Während die FEHLINGsche
schön blau ist, hat diese eine unschön grüne Farbe.

Man kann für Oxydationszwecke aber auch ganz einfach eine
Ammoniak versetzte Kupferlösung verwenden.

Stellt man sich jedoch, von sonstigen Salzen freie, Kupferoxydam
lösungen in der üblichen Weise auf dem Wege dar, daſs man Kupf
mit Ammoniak übergieſst, und stündlich etwa das vierzigfache Volu
Flüssigkeit an Luft durchsaugt, so sind nach etwa 6 Stunden 2-
Kupfer als Oxyd in Lösung. Wendet man aber kalte Luft an, und
auch die Flüssigkeit andauernd auf 0—5° ab, so steigt die Menge
lösten Kupfers,[4] wie im Jahre 1900 gefunden wurde, auf das Doppelt
so erhaltenen Lösungen sind jedoch nur in der Kälte haltbar, oberhalb
scheiden sie so viel Kupferhydroxyd aus, daſs der Gehalt wieder auf
herabsinkt.

Daſs alkalische Kupferlösungen auch, abgesehen von Zuckerart
Oxydationen brauchbar sind, ersehen wir aus folgenden Mitteilungen,
zufolge man mit ihnen selbst quantitative Ausbeuten erzielen kann.

[1] Siehe die Art, in der sie für Urinuntersuchungen zu verwenden ist, in
„Praxis der Harnanalyse" Seite 10.
[2] *M. Ch.* 5. 208. — [3] *A. Pth.* 28. 363. — [4] *D. R.-P.* 115989.

man nach BÖSLER[1] das Anisil am besten durch Oxydation
f diese Art. 1 Teil Anisoin wird in 5 Teilen 70prozentigen
gelöst und so lange mit einer alkalischen, möglichst konzen-
ösung versetzt, bis die Flüssigkeit blau gefärbt ist. Man
ssigkeit heifs vom Kupferoxydul ab und fällt das Anisil mit
)ie Ausbeute ist quantitativ.

:R[2] fand, nachdem andere Mittel nicht zum Ziele geführt
alkalischen Kupferlösung ein brauchbares Agens, um das
Benzfuril überzuführen. Er löste 2 Teile Benzfuroin heifs in
ohol, versetzte die Flüssigkeit mit 70 Teilen einer schwach
pferlösung (enthaltend 6 Teile krystallisiertes Kupfervitriol und
ıge Weinsäure und Natron) und fügte so viel Wasser zu, dafs
eiten sich mischten. Hält man die Temperatur auf 50°, so
ion rasch beendet. Sobald eine filtrierte Probe FEHLINGsche
inder Wärme nicht mehr reduziert, wird die Flüssigkeit mit
nt, filtriert und mit Äther ausgeschüttelt.

:EN[3] erhält man durch Oxydation des Di-p-tolyltolylendiamins

$$HN\text{-}C_6H_3(CH_3)\text{-}NH.C_7H_7 + O = C_7H_7.N{=}C_6H_3(CH_3){=}N.C_7H_7 + H_2O$$

ı-di-p-tolylimid. Die Verbindung bildet sich leicht, aber wegen
Jnbeständigkeit bei Gegenwart von Säuren führt man die Oxy-
sten in alkalischer Lösung aus. Eine Lösung von 5 g des
eifsem Alkohol wurde langsam mit einer starken wässerigen
mmoniakalischem Kupfernitrat vermischt. Der rote krystalli-
:hlag wurde abfiltriert, mit verdünntem Ammoniak und darauf
ohol gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

alten alkalischer Kupferlösungen gegen Alkohole läfst sie für
on als unbrauchbar erscheinen. Von GAUD[4] sind Unter-
Bezug auf die FEHLINGsche Lösung angestellt worden. Wurde
ı des Alkohols angewandt, so erhitzte er im Einschlufsrohr auf
:rschufs der alkalischen Kupferlösung auf 240°. Bei ersterer
nung liefert Methylalkohol Formaldehyd und ameisensaures
lkohol, Aldehyd und essigsaures Kalium, Propylalkohol Propion-
)ropionsaures Kalium. Letztere Versuchsanordnung ergab aus
len a) Kohlensäure und Ameisensäure, b) Essigsäure teils als
als Kupfersalz, und als c) das Gemisch mit Propylalkohol
o erhitzt war, war ziemlich reichlich ein Gemisch von Äthylen-
milchsäure entstanden.

und ZINCKE[5] lösten Acetylkarbinol in 20 Teilen Wasser und
Mol. 6 Mol. in Wasser gelöstes Ätznatron zu. Nach Zugabe
von 2 Mol. Kupfersulfat wurde dann einige Zeit auf dem

)9. — [2] *Ann.* 211. 229. — [3] *B.* 26. 2781.
862 u. 905. — [5] *B.* 13. 639.

Wasserbade erwärmt. Die Oxydation war im Sinne folgender Gl[...] verlaufen:

$$CH_3-CO-CH_2.OH = CH_3-COH + H.COH$$
Acetylkarbinol — Aldehyd — Formaldehyd

$$CH_3-COH + H.COH + O = CH_3-CH.OH-COOH.$$
Milchsäure

Kupferchlorid.

Bei der Chromsäure hörten wir von der Darstellung der Ald[...] aromatischen Alkoholen in Form ihrer Benzylidenverbindungen. Da[...] auch Kupferchlorid als Oxydationsmittel des im Reaktionsgemisch [...] aus einem Phenol und Formaldehyd gebildeten Alkohols (siehe S[...] dienen. So stellt WALTER[1] den p-Oxybenzaldehyd folgender Art [...] löst 9,5 kg Phenol und 25 kg paratoluidinsulfosaures Natrium in 50[...] Wasser, fügt 10 Liter 33prozentigen Formaldehyd und 35 kg Kupfe[...] welche in 200 Litern Wasser gelöst sind, hinzu. Bald entsteht ein[...] Fällung, die sich ebenso wie die Lösung nur bei langem Stehen g[...] Da hier weder freie Säure noch freies Alkali vorhanden ist, welche [...] bindung zwischen der p-Toluidinsulfosäure und dem Alkohol zerstören k[...] so läfst sich die Reaktion nach Anbringung eines Rückflufskühlers [...] einem Autoklav durch Erwärmen auf 80—100° unter stetem Rühren [...] schleunigen, dafs nach 14 Stunden bereits der Formaldehyd versch[...] ist. Hierauf fällt man durch Soda das Kupfer als Karbonat und [...] Nach starkem Ansäuern läfst sich dann der entstandene Orthooxybenz[...] aus dem Filtrat mit Wasserdampf übertreiben, während der Para[...] aldehyd zurückbleibt. Will man die Verbindung zwischen den Oxyal[...] und der p-Toluidinsulfosäure als solche abscheiden

$$C_6H_5.OH + H.CHO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\CH_2.OH\end{matrix}\right.$$

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH_3\\NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right. + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\CH_2.OH\end{matrix}\right. + O = C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH_3\\N=CH.C_6H_4.OH\\SO_3H\end{matrix}\right. + 2H_2[...]$$

so setzt man dem Filtrate vom Kupferkarbonatniederschlag etwas [...] lauge zu, dampft ein, versetzt mit etwas Essigsäure und salzt aus.

Kupferoxyd.

Kupferoxyd führt salzsaures Leukanilin, wenn es damit gemisc[...] auf 120—160° erhitzt wird, in Fuchsin über.[2]

Dieses Verfahren hat wohl niemals praktische Bedeutung erlang[...] wie es mit seiner jüngst empfohlenen[3] Anwendung in Gegenwart von [...] für die Gewinnung von Phalsäure und Benzoesäure steht, bleibt w[...] zuwarten. Wenn man nämlich Naphtole mit Alkalien und Oxyd[...]

[1] *D. R.-P.* 118567. — [2] *D. R.-P.* 19484.
[3] *Franz. Brev.* 313187 (1901).

ch Eisenoxyd, Bleioxyd, Mangansuperoxyd) auf über 200°
man Phtalsäure und Benzoesäure nebst geringen Mengen
erhalten. In derselben Weise sollen sich nitrierte und sul-
sowie auch sonstige substituierte Derivate des Naphtalins
›naphtalin, Naphtalinsulfosäuren, Naphtylamin oxydieren lassen.

Kupfersulfat.

ckene Oxydation mit wasserfreiem Kupfervitriol führte BRÜHL[1]
ymol über. Eine Überführung des Menthols in Cymol war
CKETT und WRIGHT bewerkstelligt worden, indem sie Menthol
$_{10}H_{18}$ verwandelten, dieses in ein Bromid $C_{10}H_{18}Br_4$, und
Destillation für sich und mit Natrium Cymol erhielten. Man
liesen Übergang nicht als einfach und entscheidend für die
Menthol selbst ein Hexahydrocymolabkömmling ist, bezeichnen,
ischenprodukt, $C_{10}H_{18}Br_4$, insofern nicht etwa eine Molekular-
$_{10}H_{18}Br_2 + Br_2$, vorliegen sollte, ein paraffinischer Körper,
C_nH_{2n+2}, und kein Hexamethylenabkömmling wäre. BRÜHL
eigt, daſs man das Menthol durch trockene Oxydation in der
Cymol umwandeln kann, während durch Chromsäuremischung
ch Permanganatlösung eine Oxymenthylsäure $C_{10}H_{18}O_3$, neben
säure $C_7H_{12}O_4$ (Isopropylbernsteinsäure?), und Fettsäuren ent-

gnetes Oxydationsmittel erwies sich ihm wasserfreies Kupfer-
t man dasselbe mit Menthol während einiger Stunden im Ein-
f 250—280°, so entweicht beim Öffnen des Rohrs Schwefel-
men, und Kupferoxyd mit einem Öle durchtränkt bleibt zurück.
des angewandten Sulfats gering, so wird sogar die entstehende
ure noch weiter reduziert, so daſs Schwefelwasserstoff und
r gebildet werden. Wegen des bei diesen Oxydationen auf-
ken Druckes ist es ratsam, die Beschickungen der Röhren nicht
ehmen. Bei Anwendung von mehr als 5 g Menthol treten ge-
losionen ein. Das Öl erwies sich alsdann als Cymol.
rhielt er es,[2] als er Menthen mit wasserfreiem Kupfersulfat auf
ziemlich glatt aus diesem.

$$C_{10}H_{18} + O_2 = C_{10}H_{14} + 2H_2O.$$

NIKOFF[3] wählte diese Methode, um die Heptanaphtensäure
$_2.CH_2.CH_2.CH<^{CH_2}_{COOH}$, die dem kaukasischen Petroleum ent-
in die Benzolreihe gehörig zu erweisen. Er erhitzte dazu 1 g
htensäure mit einem Überschuſs von entwässertem Kupfervitriol
lzenen Rohre auf 290°. Die Oxydation geht langsam vor sich
zen muſs 40 Stunden lang dauern. Der Rohrinhalt wurde mit
etwas Schwefelsäure destilliert, das Übergegangene mit Soda
nd abgedampft. Nach dem Ansäuern zieht daraus Petroläther
re aus. Sie wurde nach der Sublimation in charakteristischen

374. — [2] *B.* 25. 143. — [3] *B.* 25. 3359.

Krystallen erhalten. Die Quantität war aber sehr gering und zur Bestimmung genügend. Unter vier Versuchen gelang nur einer. ist diese Oxydation für Konstitutionsbestimmungen sehr gut kommt aber als Darstellungsmethode für Oxydationsprodukte Betracht.

ERLENMEYER[1] dient das Kupfervitriol als Oxydationsmittel stoffschmelzen, wobei er es durch Zugabe von viel Kochsalz mehr von Kupferchlorid zur Wirkung zu bringen sucht. Dazu werden Dimethylanilin, 170 Teile Diphenylamin, 50 Teile Essigsäure (50 100 Teile Kupfervitriol und 2500 Teile Kochsalz gut gemischt. Die wird sodann auf Blechen ausgebreitet oder in einem geeigneten welcher der Luft Zutritt gestattet, 24 Stunden bei 60—80° erhitzt. Farbstoffmasse werden dann zuerst die Natriumsalze mit Wasser Hierauf wird sie mit Salzsäure ausgezogen, und der nunmehrige durch Umlösen aus Alkohol gereinigt.

In ähnlicher Weise wird Methylviolett, welches der Haupt das Chlorhydrat der Leukobase des Pentamethylpararosanilins ist,

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2N-C_6H_4-\overset{OH}{\underset{|}{C}}-C_6H_4-N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \\ | \\ N(H)CH_3 \end{array}$$

dargestellt. Dazu wird möglichst reines Dimethylanilin behufs feiner Verteilung mit viel trockenem Kochsalz oder Kreide,[2] ca. 50% Kupfervitriol und ca. 20% flüssigem (kresolhaltigem) Phenol 8—1 auf 50—60° erhitzt. Das Phenol wirkt vermutlich durch Üb Chinonderivate (Chloranil) sauerstoffübertragend.

Kupfersuperoxyd.

Vielleicht ist für Oxydationen bei niedriger und höherer T das Kupfersuperoxyd CuO_2 durch direktes Zumischen verwendbar von THÉNARD dargestellt, hat es KRÜSS[3] genauer untersucht. sich in feuchtem Zustande bei einer Temperatur von über +6° also schon bei sehr niedriger Temperatur Sauerstoff ab. Aber im Zustande ist es sehr beständig, verändert, 10 Stunden auf 170° Farbe nicht und zerfällt erst bei 180° in Kupferoxyd und Sauerstoff

[1] *D. R.-P.* 30357. — [2] *D. R-P.* 32829. — [3] *B.* 17. 2593.

l es also Oxydationen leichter als zugemischtes Bleioxyd oder xyd bewirken, und mag in manchen Fällen diesen vorzuziehen sein.

Luft und Sauerstoff.

ht oxydierbare Substanzen durch den Sauerstoffgehalt der Luft Sauerstoff[1] selbst oxydiert werden, kann nicht wundernehmen. och von der Gasanalyse her, daſs Pyrogallol so leicht von ihm , daſs man ihn mit dessen Hilfe quantitativ aus Gasgemischen n.

ksamkeit von Luft und Sauerstoff kann durch Überträger sehr . Dieses tritt z. B. ein, wenn man der zu oxydierenden Flüssigwarz zusetzt, was DAVY 1820 zuerst konstatierte. Platinschwarz katalytischer Kraft stellt man nach LOEW[2] in folgender Art dar: hlorid werden mit Wasser zu 50—60 ccm Flüssigkeit gelöst, ccm eines 40—45prozentigen Formaldehyds gemischt, und dieser rden allmählich und unter guter Kühlung 50 g Ätznatron, gelöst Gewicht Wasser, zugefügt. Der gröſste Teil des Metalls wird hieden. Filtriert man nach 12 Stunden an der Saugpumpe ab, gelbliche Lösung durchs Filter, die beim Kochen noch etwas eidet. Wenn aber der gröſste Teil der Salze (Natriumchlorid formiat) ausgewaschen ist, so läuft eine tiefschwarze Flüssigkeit on dem äuſserst fein verteilten Schlamm sich etwas zu lösen n unterbricht deshalb das Auswaschen, bis ein sich in dem stellender Oxydationsprozeſs beendet ist, worauf das Filtrat farblos abgesaugte schwarze Schlamm beginnt nämlich, noch feucht auf ald lebhaft Sauerstoff zu absorbieren, und unter mehrere Stunden Geräusch brechen an vielen Stellen kleine Gasblasen hervor. en Schlamm wird während dieser Zeit eine lockere poröse Masse, ur Entfernung jeder Spur Natriumchlorid — auf dessen Schäd- DÖBEREINER speziell hingewiesen hat — gewaschen, dann ab- über Schwefelsäure getrocknet.

als reines fein verteiltes Platin stellt sich platinierter Asbest. onszwecke stellt man ihn nach WEIDEL[3] durch inniges Ver- 100 g Asbest mit 80 g Platinschwarz dar. Nach TISCHTSCHENKO[4] nicht zu viel Platin enthalten und von grauer, nicht schwarzer d LUNGE[5] giebt schon an, daſs das für die Gewinnung von Schwefel- . SO_3 aus schwefliger Säure und Sauerstoff $SO_2 + O$ in der

AUMANN (*Zeitschr. angew. Chem.* 1890. 79) entwickelt man Sauerstoff in aus dem KIPPschen Apparat: Die mittlere Kugel füllt man fast ganz sen Stücken möglichst hochprozentigen Braunsteins. Um sein Hinunterndern, bringt man vor dem Einfüllen in die Kugel einen Kautschuklangfaserigem Asbest bedeckt wird. Die zur Entwickelung dienende ält man, indem man in 1 Liter des käuflichen Wasserstoffsuperoxyds n allmählich 150 ccm Schwefelsäure einträgt. Nach BLAU (*M. Ch.* 13. t man völlig stickstofffreien Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd und omat.

289. — [3] *M. Ch.* 8. 121. — [4] *B.* 20. R. 704.
lustrie, Braunschweig 1879 1. 601.

Technik verwendete Material nur 8 % Platin enthält. Vielleicht ist d
ZULKOWSKI und LEPEZ[1] empfohlene platinierte Quarz noch besser verw

STRECKER[2] oxydierte den Zimtalkohol zum Zimtaldehyd

$$C_6H_5-CH=CH-CH_2.OH + O = C_6H_5-CH=CH-CHO + H_2O,$$

indem er Platinschwarz, welches auf einem flachen Glase ausgebrei
mit in der Wärme der Hand geschmolzenem Zimtalkohol übergoß u
Gemenge dem Zutritt der Luft aussetzte. Sehr bald verdrängt der
des Aldehyds den des Alkohols, und nach einigen Tagen ist die Um
in der Hauptsache vollzogen. Den Aldehyd isolierte er dann in d
seiner Bisulfitverbindung.

GRIMAUX[3] oxydierte auf diese Art Glycerin und kam zu einer
lösung reduzierenden Flüssigkeit, hatte also, wie die späteren
Arbeiten von FISCHER und TAFEL zeigen, auf diese Art das Glyc
Glycerinaldehyd oxydiert. Auch DEMOLE und DÜRR haben nac
Methode Oxydationsversuche gemacht.[4]

(Gestattet sei hier anzufügen, daſs auch andere gasförmige
in Gegenwart von Platinschwarz erhöhte Reaktionsfähigkeit zeigen.
schon DEBUS[5] mit, daſs Blausäure und Wasserstoff

$$HCN + H_4 = CH_3-NH_2$$

über Platinschwarz geleitet, Methylamin liefern.)

Von weiteren indifferenten Stoffen wird das Zinnoxyd[6] empfol
seiner Gegenwart soll die oxydierende Einwirkung von im Wasser
Luft eine ganz besonders groſse sein.

Auch gelöste Salze wirken bei dieser Art der Oxydation beschl
auf die Reaktion. L. MEYER[7] studierte diese an der Geschwindig
welcher durch die im siedenden Wasserbade stehenden Lösungen sol
geleitetes Sauerstoffgas die Überführung von schwefligsaurem Gas, da
zeitig durch die Lösung geleitet wurde, in Schwefelsäure veranlaſste.
am wirksamsten von allen untersuchten Salzen erwies sich ihm
oxydulsulfat. 2,404 g $MnSO_4 + 5H_2O$ in 200 ccm Wasser gelöst,
Molekulargewicht in 20 Litern, lieferten in 4 Stunden sechsmal so
neugebildeter Schwefelsäure als das Salz enthielt, also $5H_2SO_4$ auf 1
Ähnlich kräftig wirkte Manganchlorür, das unter entsprechenden Bed
($MnCl_2 + 4H_2O = 197,4$ in 20 Litern) in gleicher Zeit 4,3 H_2S
Doch wird für organische Substanzen die Oxydation in Gegenwart al
Überträger weit mehr angewendet.

Am wirksamsten scheint sich wiederum nach LOEWS[8] Versuchen ein
von Kupferoxydammoniak zu erweisen. Namentlich stickstoffhaltige
welche diesem Reagens zugesetzt werden, erleiden beim darauf
Schütteln mit Luft weitgehende Veränderungen. So wurde 1 g E
mit der zur Bildung der neutralen Salze nötigen Menge Kalilauge
und mit 100 ccm Kupferoxydammoniak mehrere Tage unter geli

---

[1] *M. Ch.* 5. 538. — [2] *Ann.* 93. 370. — [3] *B. Par.* 45. 481.
[4] *B.* 11. 1302. — [5] *Ann.* 128. 200. — [6] *D. R.-P.* 73078. — [7] *B.*
[8] *J. pr. Ch.* 2. 18. 300.

öfters erneuter Luft geschüttelt, die eingeengte Flüssigkeit mit nahezu neutralisiert (eine saure Reaktion mufs wegen sich rits auf das sorgfältigste vermieden werden) und nach dem Ver- Trockne mit Alkohol ausgezogen. Dieser nahm Harnstoff und ie Menge Oxalsäure auf. Amidoessigsäure und Amidobernstein- vom Reagens unter Bildung von Oxalsäure und Kohlensäure

[1] empfiehlt ebenfalls bei der Gewinnung eines Thioninfarbstoffs, der Oxydation mit Luft in einer alkalischen Lösung bildet, dieser berschüssigem Ammoniak gelöstes Kupfersulfat zuzusetzen, was ation wesentlich beschleunigt.

chtigste Luftoxydation ist aber ohne Zweifel die des Methyl- Formaldehyd, dessen Gewinnung nur auf diesem Wege möglich sich die Grofsindustrie ihm zugewandt, und er leicht zugänglich , hat er ja für theoretische und praktische Zwecke eine ungeahnte erlangt. Er ist nur in Lösungen von etwa 40 % zu haben, weil welche 45 % von ihm enthalten, bereits Paraformaldehyd[2] ab-

unden ist diese Oxydation von Hofmann.[3] Er leitete Methyl- pfe mit Luft gemischt über eine glühende Platinspirale. Hierbei lammenlose Verbrennung desselben zu Formaldehyd statt, der in ler kondensiert wird. Tollens[4] hat zuerst die Apparate für den essert. Von Loew[5] rührte dann die Angabe her, dafs weit besser berflächlich oxydierter Kupferdraht wirken sollte. Statt der früher n, höchstens $3^1/_2$ % haltenden Destillate brachte er es zu solchen 0prozentigem Aldehydgehalt. Auf diese Art können übrigens nach t nur Alkohole, sondern auch Äther, Ester und Kohlenwasserstoffe, asen in Aldehyde übergeführt werden. So liefern Äthyläther und Acetaldehyd, Toluol Benzaldehyd; Äthylamin giebt Acetaldehyd xyd. Nach Walters[6] Versuchen sollten sich aufser beim Methyl- f diesem Wege der partiellen Verbrennung bei keinem sonstigen n Körper brauchbare Oxydationsprodukte in irgendwie erwähnens- ge erhalten lassen. So sind auch bei der Oxydation des Methans hre 1900 eigentlich nur Kohlensäure und Wasser erhalten worden, davon, dafs Otto, der Methan mit Luft durch einen Ozonisator rmaldehyddämpfe bekam, und Coquillon beim Verbrennen mit enügenden Menge Luft in Gegenwart von Platin Ameisensäure ne Methylalkohol oder Formaldehyd nachweisen zu können. Glock[7] gezeigt, dafs letzteres aber nur an der gewählten Kontaktsubstanz et man nämlich durch eine auf dunkle Rotglut (ca. 600°) erhitzte der sich körniges, durch Reduktion von Kupferoxyd erhaltenes findet, eine Mischung gleicher Raumteile von Methan und Luft, Reaktionsprodukt, leitet es durch Wasser, und wiederholt den ter erneutem Luftzusatz so oft, bis alles Methan aus der Mischung

.-P. 7556. — [2] *Ch. Z.* 1889. 1089. — [3] *Ann.* 145. 358.
6. 917. — [5] *J. pr. Ch.* 2. 33. 323. — [6] *J. pr. Ch.* 2. 51. 107.
.-P. 109014.

verschwunden ist, so können aus dem Waschwasser Methylalkohol [illegible] aldehyd gewonnen werden. In ähnlicher Weise reagiert bei [illegible] handlung Äthan[1] und liefert Äthylalkohol, Acetaldehyd und [illegible]

Tollens[2] hat einige Monate nach Löws Mitteilungen gezeigt, [illegible] bei Beibehaltung des Platins mit Hilfe von angewärmtem [illegible] durch den man die Luft leitet, in seinem neuen Apparate[3] 30—40 [illegible] Formaldehydlösungen literweise in kurzer Zeit darstellen kann, [illegible] Aldehyd dann leicht zugänglich wurde.

Glaser[4] hat das Diphenyldiacetylen, jene so merkwürdige [illegible] die jetzt aus dem Phenylacetylenkupfer durch Kaliumferricyanid [illegible] erhalten wird, zuerst so dargestellt, daſs er diese Kupferverbindung [illegible] alkoholischem Ammoniak bei Zutritt von Luft stark schüttelte, wobei [illegible] Kupferoxyd und Diphenyldiacetylen oxydiert wurde.

Michaelis und Lampe[5] teilen mit, daſs, wenn man etwas [illegible] zolidin auf ein Uhrglas bringt, es nach einigen Stunden in das um 2 [illegible] stoffatome ärmere Phenylpyrazolin übergegangen ist.

Amidoverbindungen verschiedenster Art lassen sich durch [illegible] sauerstoff in der Kälte oxydieren. So sollen diejenigen Amidonaphtole, die die Hydroxyl- und Amidogruppe in der Ortho- oder Parastellung [illegible] in alkalischer Lösung leicht durch den Sauerstoff der Luft zu Farbst[illegible] oxydiert werden.

Müller löste 10 g salzsaures Triamidobenzol mit ca. 18 g Na[illegible] acetat in 200 ccm Wasser, erwärmte die Lösung schwach und leitete 3 Stunden Sauerstoffgas hindurch. Nach der Gleichung

$$(C_6H_9N_3)_2 + O_2 = C_{12}H_{11}N_5 + NH_3 + 2H_2O$$

hatte sich wahrscheinlich Triamidophenazin gebildet.

Typke[7] erhielt beim Einleiten von Luft in eine mit überschü[illegible] Ammoniak versetzte Lösung von salzsaurem Diaminoresorcin Diiminore[illegible]

$$C_6H_2{<}{(OH)_2 \atop (NH_2)_2} + O = C_6H_2{<}{(OH)_2 \atop (NH)_2} + H_2O.\ (?)$$

Bandrowskys[8] oxydierte so in mäſsig verdünnten Lösungen [illegible] Paraphenylendiamin und Paraamidophenol. Bei ersterem verlief die Re[illegible] nach der Gleichung

$$C_6H_4(NH_2)_2 + O = H_2O + C_6H_6N_2,$$

und war die Ausbeute fast quantitativ. Viel schneller kam er allerdin[illegible] Ziele, wenn er Sauerstoffgas durch die Lösung leitete, oder bei Verw[illegible] von Wasserstoffsuperoxyd.

Eine alkalische Lösung von Methylamidoorcin oxydiert sich nach [illegible] rich[9] leicht an der Luft (oder mit Wasserstoffsuperoxyd) zu einem

---

[1] *D. R.-P.* 109015. — [2] *B.* 19. 2133.
[3] Abgebildet in „*Landwirtschaftliche Versuchsstationen*" 29. 355.
[4] *Ann.* 154. 150. — [5] *B.* 24. 3739. — [6] *B.* 26. 1279. — [7] *B.* 1[illegible]. 185
[8] *M. Ch.* 10. 124. — [9] *B.* 30. 1107.

salzsaures Methylamidoorcin wurde in 350 ccm Wasser gelöst, on 30 g Ätzkali in 150 g Wasser zugemischt und so lange bei tur Luft durch die Flüssigkeit geleitet, bis eine filtrierte Probe ır oxydierte. Nach ein bis zwei Tagen war die Oxydation lie Flüssigkeit von einem roten Niederschlage breiartig erfüllt. saugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus viel Benzol :. Aus 35 g trockenem salzsauren Methylamidoorcin waren ieuen Körpers entstanden. Die Analyse stimmte auf die Formel

se Formel richtig war, so mufsten zwei Moleküle Methylamido- erlust von Kohlenstoff bei der Oxydation zusammengetreten s Kohlenstoffatom durch das Durchleiten von Luft bei Zimmer- goxydiert worden sein sollte, war von vornherein sehr unwahr- onstruiert man sich die verschiedenen Möglichkeiten des Zu- weier Moleküle Methylamidoorcin durch Oxydation, so hat der ionsverlauf viel Wahrscheinlichkeit, bei dem nicht die Annahme der Chinonsauerstoffe gebundenen Imidgruppen, sondern dieser stenzfähige Körper nur als ein Zwischenstadium angesehen wird. ydiert sich ein Molekül Methylamidoorcin zu dem entsprechen- l:

CH₃-Ring (H, ·NH₂, HO·, ·OCH₃, H) + O = CH₃-Ring (H, :NH, O:, ·OCH₃, H) + H_2O.

reagiert nun mit einem Molekül unveränderten Methylamido- litwirkung von Sauerstoff derart, dafs das Imidwasserstoffatom ıwasserstoffatom des intakten Moleküls aboxydiert wird. Gleich- ich unter Orthokondensation Methylalkohol ab:

CH₃ … NH + O … H, OCH₃, NH₂ … OCH₃ + HO … H, CH₃ = $H_2O + CH_3.OH$

OCH₃, N, NH₂, O, H, CH₃ oder CH₃, CH₃, H, N, NH₂, O, H, O, H, OCH₃.

liese Weise ein Phenoxazinderivat entstehen, dessen Nachweis ihrt worden ist.

nthrachinon, das durch Oxydation aus Anthrachinon mit in Gegenwart von Borsäure bei hoher Temperatur entsteht,

kann merkwürdigerweise in Gegenwart von Alkali in der Kälte
weiteroxydiert werden.

100 kg einer 10prozentigen Paste von Hexaoxyanthrachinon[1]
dazu in 100 Litern Wasser und 12,5 kg Natronlauge von 34° B.
Leitet man sodann durch die Lösung einen kräftigen Luftstrom, so
Natriumsalz des Oxydichinons in Form von blauen Flocken fast
tativ aus.

$$C_{14}H_2O_2(OH)_6 + O = C_{14}H_2O_4(OH)_4 + H_2O.$$

Durch Abfiltrieren dieses Natriumsalzes, Aufschlämmen mit Wasser
Ansäuern in der Kälte erhält man das freie Dichinon in Gestalt
letten Niederschlages, der wiederum abfiltriert und kalt ausgewaschen

Nach MONGOLFIER[2] erhält man die Camphinsäure so, daſs man
eine siedende Lösung von Camphernatrium (100 g Campher, 12 g
in 300 g Xylol etwa 25 Liter Luft leitet. Nebenbei bildet sich
Camphersäure.

Daſs die Oxydationswirkung nicht immer von der angewandten Al
menge unabhängig ist, ersehen wir aus folgendem. Sättigt man in
Gallussäure[3] alle Hydroxyle durch Natronlauge oder wendet einen Über
dieser an, so färbt sich die Lösung bekanntlich sofort braungelb. Ist
gegen die Menge des Alkalis eine geringere oder wendet man Alkalikarb
an, so tritt eine olivengrüne Färbung ein, und bei passender Leitung
Oxydation gelangt man zum Galloflavin, einem wertvollen gelben Farb
Dazu löst man 5 Teile Gallussäure in 80 Teilen Alkohol von 94%,
100 Teilen Wasser. Die auf 5—10° abgekühlte Lösung wird dann
17 Teilen Kalilauge von 30° B. langsam und unter gutem Umrühren
mischt, und bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur der Einwir
der Luft ausgesetzt, wobei sich das Kaliumsalz der neuen Farbstoff
allmählich abscheidet.

Natriumhypobromit.

GLASER[4] hat angegeben, daſs bei der Einwirkung von Brom und
auf Zimtsäure neben viel Harz und Bromstyrol ein krystallisierter bro
tiger Körper in Spuren entsteht. Die Reaktion verläuft indessen wes
anders bei successiver Einwirkung von unterbromiger Säure (wie si
Bromlauge mit einer schwachen Säure, z. B. Borsäure, erhalten wird
Alkali auf Zimtsäure. Die Säure geht hierbei nach der Gleichung

$$C_9H_8O_2 + O = C_9H_8O_3$$

in einen Körper über, den ERDMANN[5] als α-Oxyphenylpropionsäure-β-
bezeichnet

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH-OH \\ \quad\quad\;\; | \quad\;\;\; | \\ \quad\quad\;\; O \;-\; CO \end{array}.$$

Zu seiner Darstellung werden 150 Teile Zimtsäure mit 1500
Wasser unter Zugabe von 70 Raumteilen 50prozentiger Kalilauge bi

---

[1] *D. R.-P.* 68113. — [2] *Ann. Ch. Ph.* 5. 14. 70. — [3] *D. R.-P.* 37934.
[4] *Ann.* 147. 83 (1868). — [5] *D. R.-P.* 107228.

eingedampft und bis zum Erkalten gerührt. Dann bereitet entrierte Bromlauge, indem man 200 Raumteile kohlensäure-itige Kalilauge mit 200 Teilen gestoſsenem Eis versetzt und teln und guter äuſserer Kühlung 70 Raumteile Brom in dünnem en läſst. Zum Schluſs giebt man der fast farb- und geruchge, aus der sich viel Bromsalz abgeschieden hat, noch 20 Raum- zu, damit sie sicher kein freies Brom mehr enthält. Nun wird le erkaltete Brei von zimtsaurem Kalium mit 1500 Teilen ge- verrührt und 200 Teile krystallisierte Borsäure zugesetzt, worauf erzug die Bromlauge samt dem ausgeschiedenen Bromsalz unter laufen läſst. Alles geht in Lösung. Die fast klare borsaure in welcher nur noch Eisstücke herumschwimmen, muſs nach n noch starke Bleichkraft zeigen, wenn man einen Tropfen davon apier bringt. Jetzt giebt man portionsweise im Laufe einer Stunde le 50prozentiger Kalilauge zu, worauf die entstehende Trübung ter Niederschlag, der aus dem Kaliumsalz

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH-OK \\ \qquad\;\; | \qquad | \\ \qquad\;\; O-CO \end{array} + 3H_2O$$

ällt. Aus ihm scheidet verdünnte Schwefelsäure bei 0° das ierende Lakton ab.

rt man das Lakton für sich oder mit Wasserdämpfen,[1] so zer- der Gleichung

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH-OH \\ \qquad\;\; | \qquad | \\ \qquad\;\; O-CO \end{array} = C_6H_5-CH_2-CHO + CO_2$$

ıre und Phenylacetaldehyd, der in der Parfümerie Verwendung en Aldehyd hatte vorher nur LIPP[2] mit ganz schlechter Aus- ıenylchlormilchsäure erhalten.

Natriumhypochlorit.

hypochlorit, dessen Lösung man durch Zugabe einer Natrium- ıg zu einer gut bereiteten Chlorkalkaufschwemmung und nach- ion (siehe beim Chlorkalk als Chlorierungsmittel) erhält, findet ısmittel vielleicht weniger Verwendung, als es verdient. Dazu ınz mit Unrecht die Furcht beitragen, daſs die erhaltenen Körper ısfallen können.

ch ist diese Oxydation eine der Grundlagen der Synthese des he die Badische Anilin- und Sodafabrik ausführt, wie wir von ssen. Die auf Seite 827 wiedergegebenen Untersuchungen HOF- fend die Einwirkung von Brom und Alkalien auf Amide ergaben, die Säureamide unter Austritt von Kohlensäure in Amine über- EWERFF und VAN DORP[3] fanden später, daſs auch Kaliumhypo-

P. 107229 (1899). — [2] *B.* 16. 1286 (1883).
des trav. chim. des Pays-Bas 8. 173.

bromit aus diesen Säureamiden Amine bildet, und fanden weiter, daß Säureimide eine ganz ähnliche Umsetzung erleiden. So führten sie S... in β-Amidopropionsäure über. Entsprechend bildet sich nun Anthr... aus Phtalimid, und zwar geschieht dieses, wenn man 1 Mol. Phtalimid bei... wart von fixen Alkalien oder von Erdalkalien, wie KOH, NaOH, C... $Ba(OH)_2$, $Sn(OH)_2$ und Wasser mit 1 Mol. eines unterchlorigsauren oder... bromigsauren Salzes zusammenbringt und die Mischung erwärmt. A... säure wird auch gebildet, wenn man in der alkalischen Phtalimidlösung... durch Einleiten von Chlor oder Zusatz von Brom ein Hypochlorit... Hypobromit sich bilden läßt und dann erwärmt. Man kann auch nach... ursprünglich von Hofmann für Amide der Monokarbonsäuren angeg... Verfahren 1 Mol. Phtalimid mit 1 Mol. Brom übergießen und dann ... schüssiges Alkali langsam zufügen und schließlich erwärmen.

Alle diese Reaktionen lassen sich im Grunde genommen auf eine Reakt... zurückführen, welche bei Anwendung von Natronlauge und Natriumhypoch... durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$C_6H_4<{CO \atop CO}>NH + 3\,NaOH + NaOCl = C_6H_4<{NH_2 \atop COONa} + Na_2CO_3 + NaCl + ...$$

Um gute Ausbeuten zu erzielen, ist stets darauf zu achten, daß ... im Verhältnis zum Phtalimid das unterchlorigsaure Natrium genau nach ... durch die Gleichung bedingten Mengenverhältnissen anwendet, und daß ... destens so viel Alkali genommen wird, als die Gleichung ergiebt.

Gute Ausbeuten werden daher bei Einhaltung folgender Bedingungen ... halten: 1 Teil fein verteiltes Phtalimid wird gleichzeitig mit 2 Teilen ... Ätznatron in 7 Teilen Wasser unter Kühlung aufgelöst, dann giebt man ... beständigem Rühren 10 Teile einer auf 5,06 % NaOCl-Gehalt eingest... Natriumhypochloritlösung hinzu und erwärmt die Mischung einige Mi... auf etwa 80°, bei welcher Temperatur sich die Umsetzung rasch voll... Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit neutralisiert man mit Salzsäure ... Schwefelsäure und giebt einen genügenden Überschuß an Essigsäure hinzu, ... durch sich ein großer Teil der entstandenen Anthranilsäure krystallinisch ... scheidet. Man filtriert und wäscht die Anthranilsäure mit kaltem W... aus. Die vereinigten Laugen versetzt man zweckmäßig mit Kupfer... wodurch sich aus denselben schwer lösliches anthranilsaures Kupfer aussch...

In wie merkwürdiger Weise eine Lösung von unterchlorigsaurem Na... auf kompliziertere Ketone oxydierend, unter Fortnahme eines Kohlenstoffato... wirkt, sehen wir aus folgendem.

Erwärmt man z. B. 20 Teile Orthonitrobenzylidenaceton mit 800 T... einer 3prozentigen wässerigen Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, ... sich in der Flüssigkeit keine unterchlorige Säure mehr nachweisen läßt, ... erhält man nach der Gleichung

$$C_6H_4{<}{NO_2 \atop CH{=}CH{-}CO{-}CH_3} + 3\,NaOCl = C_6H_4{<}{NO_2 \atop CH{=}CH{-}COONa} + CHCl_3 + 2\,NaO...$$

[1] *D. R.-P.* 55988 (1890).

rer Ausbeute Orthonitrozimtsäure.[1] Sobald sich die durch die usgedrückte Umwandlung in die Nitrozimtsäure vollzogen hat, las gebildete Chloroform von der Flüssigkeit, versetzt diese mit chwefelsäure und reinigt die ausgeschiedene Nitrozimtsäure durch ieren.

n und GERNSHEIM[2] gaben zu 500 ccm einer auf 70—80° er-mung von unterchlorigsaurem Natrium 5 g feingepulvertes Nitro-?-milchsäuremethylketon

$$\text{I—CH}_2\text{—CO—CH}_3 + 4\,\text{NaOCl}$$

$$= C_6H_3\langle{}^{Br}_{NO_2}_{CH—CH—COONa}\ (\text{CH—CH über O}) + CHCl_3 + 2\,NaOH + H_2O + NaCl$$

ten stark um. Dabei geht es unter Chloroformentwickelung in ach raschem Abkühlen und Filtrieren fügt man zum goldgelben eflige Säure, worauf sich bald das Oxydationsprodukt, die Nitro-lycidsäure, in Krystallen abscheidet. Ihren Rest gewinnt man hütteln mit Äther.

ıen, die Reaktion an sich giebt zur Entstehung von Natronlauge ;, und so bewährt sich denn hier ein Zusatz derselben von vorn-ı damit die durch Oxydation entstehende Säure nicht unterchlorige ıacht, welche Nebenwirkungen verursachen würde. Weiter sehen ı nachfolgenden, dafs man das Oxydationsmittel auch zu heifsen ı laufen lassen kann.

r p-Dinitrodibenzyldisulfosäure zu kommen, sollen nämlich zu ; von 12 kg p-nitrotoluolsulfosaurem Natrium in 50 Liter heifsem Liter einer 2% HOCl enthaltenden Natriumhypochloritlösung Natronlauge von 40° B. zugegeben werden, worauf man die ıf 70° erwärmt. Hierbei scheidet sich das Natriumsalz der p-zyldisulfosäure[3] aus.

.tschen Patent[4] hiefs es aber anfänglich, die Oxydation vollziehe ten bei Verwendung konzentrierter Natriumhypochloritlösung in on geringen Mengen Ätznatron, welche die technisch dargestellte ösung an und für sich zu enthalten pflegen. Bei der grofsen onsfähigkeit der Salze der Säure pflegt das dinitrostilbendisulfo-ım direkt aus der Reaktionsflüssigkeit fast chemisch rein auszu-n. Arbeitet man mit sehr verdünnter Hypochloritlösung oder in on viel Alkali mit einer ungenügenden Menge von ihr, so ent-re Abkömmlinge der Nitrotoluolsulfosäure. Später[5] wurde auch arbeiten empfohlen, dafs man 200 g paranitrotoluolsulfosaures 2 Litern 80° heifsem Wasser löst, unter Umschütteln 100 ccm von 30% hinzusetzt und dann sofort 234 ccm Natrium-

P. 21162. — [2] *Ann.* 284. 147. — [3] *Franz. Brev.* 269466.
P. 106961. — [5] *D. R.-P.* 113514.

hypochloritlösung, welche 14 % aktives Chlor enthält, bis zum
Vorwalten des Chlors zufügt. Hieraut wird bis zur schwachen
mit Salzsäure neutralisiert und das dinitrostilbendisulfosaure
Kochsalz abgeschieden.

Hieraus ersehen wir, daſs das Natriumhypochlorit auch zur
zweier Moleküle zu einem Doppelmolekül dienen kann, und zwar in
würdiger Weise, nämlich durch Herausnahme von je einem Wasser
aus 2 Methylgruppen der Seitenkette. Dieser Vorgang ist hinsicht
im Patent genannten Säure besonders genau von GREEN und W
diert worden. Sie äuſsern sich über die hier vorliegenden Verhält
gendermaſsen:

Die auſserordentliche Leichtigkeit, mit welcher p-Nitrotoluol

CH_3, SO_3H, NO_2

in p p-Dinitrodibenzyldisulfosäure

CH_2———H_2C, SO_3H SO_3H, NO_2 NO_2

und in p p-Dinitrostilbendisulfosäure

CH=, SO_3H, NO_2

durch intramolekulare Oxydation der Methylgruppe auf Kosten des
stoffs der Nitrogruppe übergeführt wird, lieſs es möglich erscheinen
Wasserstoffherausnahme durch Anwendung äuſserer Oxydationsmittel
lischer Lösung (schon durch Kochen mit Alkali allein tritt Kondens
ganz schlechter Ausbeute ein, was lange bekannt war) vorzunehmen
Annahme bestätigten die Versuche und zeigten, daſs man je nach der
der Oxydation und den Reaktionsbedingungen entweder Dinitrodibenz
Dinitrostilbendisulfosäure erhalten kann.

Weiter sei daran erinnert, daſs uns bekannt ist (siehe Seite
die Dinitrostilbendisulfosäure durch Kaliumpermanganat zu p-Nitrobenz
sulfosäure oxydiert wird, wobei eine sehr merkwürdige indirekte Ueb
einer Methyl- in eine Aldehydgruppe vorliegt.

Die besten Bedingungen nun für die Bildung der Dinitrodibenz
säure sind eine nicht zu hohe Temperatur und ein groſser Überschuſs
Natronlauge, worin die einmal gebildete Dinitrodibenzyldisulfosäure
löslich ist, so daſs sie vor weiterer Oxydation geschützt bleibt. Die
Bedingungen für die Gewinnung von Dinitrostilbendisulfosäure sind
Natronlauge, eine höhere Temperatur und ein Ueberschuſs von
saurem Natron über die theoretisch nötige Menge.

Um zur pp-Dinitrodibenzyl-oo-disulfosäure zu kommen, werden
p-nitrotoluolsulfosaures Natrium in einem Liter warmem Wasser gelöst;

[1] *B.* 30. 3097.

0 $^0/_0$ NaOH) zugefügt und während die Temperatur auf 40—50° lebhaft gerührt wird, läſst man 220 ccm einer Lösung von rem Natrium (7 $^0/_0$ aktives Chlor enthaltend) langsam zuflieſsen, ung einer Färbung durch geeignete Regulierung des Zuflusses meiden ist.

alles unterchlorigsaure Natrium hinzugefügt ist, wird das Rühren l das Gemisch von Zeit zu Zeit mit Jodstärkepapier geprüft. ch eine ganz schwache Jodreaktion bemerkbar ist, also vor dem Verschwinden derselben, wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, kaltem Wasser verdünnt, das schwerlösliche Natriumsalz ab- iit Salzlösung gewaschen.

uflösen in Wasser und Einflieſsenlassen einer Permanganatlösung Lösung, so lange Entfärbung stattfindet, wird es von einer ge Dinitrostilbendisulfosäure durch Zerstörung derselben befreit. filtrieren des gebildeten Braunsteins wird das Filtrat mit Salz ausfallende Natriumsalz abfiltriert, in kochendem Wasser gelöst ng mit einem Überschuſs von Salzsäure versetzt. Beim Ab- llisiert die freie Sulfosäure aus.

pp-Dinitrostilben-oo-disulfosäure zu kommen, werden 100 g lfosaures Natrium in 2 Litern warmem Wasser gelöst und nur zentige Natronlauge, aber 500 ccm einer Natriumhypochlorit- $^0/_0$ aktivem Chlor zugefügt. Darauf wird bis zum fast völligen des Natriumhypochlorits auf 50° erwärmt. Beim Abkühlen lann das Natriumsalz der Dinitrostilbendisolfosäure aus. Sollte Dinitrodibenzyldisulfosäure beigemischt sein, so wird sie noch cher Weise weiteroxydiert.

ychler[1] läſst sich die Oxydation des Cyankaliums KCN zu alium KCNO, die man nicht gerade bequem durch Schmelzen ausführen kann, wobei man als Ausgangsmaterial bekanntlich ikaliums das Ferrocyankalium zu benutzen pflegt, auf dem be- sen Wege weit vorteilhafter mit Natriumhypochlorit als mit dem deten Permanganat ausführen. Einer wässerigen Lösung von m wird in kleinen Portionen unter Umschütteln eine verdünnte atriumhypochlorit, welche genau 5,72 g NaOCl enthält, zugefügt. et einen stechenden Geruch, vermutlich von einer Chlorverbin- ns herrührend. Will man nicht auf cyansaures Kalium, das uskochen mit 80prozentigem Alkohol gewinnen kann, sondern nstoff hinarbeiten, so setzt man, nachdem derselbe verschwunden g etwa 10 g Ammoniumsulfat zu, erhitzt zum Sieden und dampft ein. Die Masse wird mit 94prozentigem Alkohol ausgezogen ng wieder eingedampft. Der Rückstand besteht ungefähr zur arnstoff, zur anderen Hälfte aus Chloriden. Die Ausbeute be- $^0/_0$ der theoretischen. — Bei der Einwirkung von Natriumhypo- rmamid wurde auch Harnstoff gewonnen, doch nur 37,5 $^0/_0$ der Ienge.

mitgeteilten, groſsenteils neueren Erfahrungen geht die Brauch-

[1] . 779.

barkeit des Natriumhypochlorits als Oxydationsmittel für die ver[illegible]
artigsten Zwecke hinreichend hervor.

Natriumpyrochromat.

Das Natriumpyrochromat hat vor dem Kaliumpyrochromat — [illegible]
1 Teil etwa 10 Teile Wasser von 20° zu seiner Lösung erfordert —
grofsen Vorzug, schon in 2—3 Teilen Wasser von gewöhnlicher Tem[illegible]
löslich zu sein und kann deshalb in Lösung angewandt werden, [illegible]
die zu oxydierenden Flüssigkeiten allzusehr verdünnt werden.

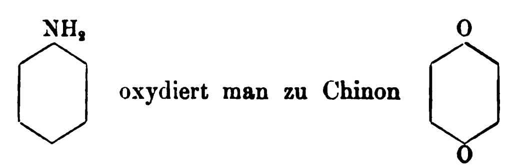
Weiter kommt hinzu, dafs es in Eisessig löslich ist, so dafs man
Stelle der weit teureren Chromsäure eine Lösung von Natriumpyrochr[illegible]
Eisessig verwenden kann.

Der Wassergehalt des käuflichen Salzes schwankt. Über die [illegible]
denen Hydrate des Salzes hat Traube[1] ausführliches mitgeteilt. Infolge
ist auch der Gehalt des käuflichen Salzes an Chromsäure nicht [illegible]
stant, mufs also, wenn nicht Farbenerscheinungen bei der Oxydati[illegible]
Urteil abgeben, ob die zugesetzte Menge genügend ist, analytisch be[illegible]
werden.

Solche Gehaltsbestimmung führt man nach Kissling[2] durch T[illegible]
mit Ferroammonsulfatlösung unter Anwendung des Tüpfelverfahrens mi[illegible]
cyankalium als Indikator aus. Der Gehalt pflegt von 88—92 °/₀ an N[illegible]
zu schwanken, doch kommt auch solches mit nur 84 °/₀ vor.

Die Konzentration des Oxydationsgemisches wählt man für ge[illegible]
der für das Kaliumbichromat angegebenen entsprechend. Man befind[illegible]
oft in der Lage, der zu oxydierenden Mischung die Schwefelsäure [illegible]
beliebiger Menge zusetzen zu können, weil diese darunter leiden würde[illegible]
halb giebt man meistens nur die von ihr zum Freimachen der Chr[illegible]
nötige Menge zur Lösung des Natriumbichromats, und benutzt [illegible]
Chromsäuregemisch.

Das Anilin



nach Nietzki[3] anstatt mittels des früher von ihm eingeführten Kali[illegible]
chromats[4] mittels des Natriumsalzes folgendermafsen:

Zu einem Gemisch von 1 Teil Anilin, 25 Teilen Wasser und 8
Schwefelsäure wird eine konzentrierte Lösung von Natriumpyrochromat
guter Kühlung allmählich zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich bald
grün, gegen Ende der Operation tief blauschwarz. Nach fernerem
verschwindet der vorhandene Niederschlag zum gröfsten Teil, und man
jetzt eine trübe braune Flüssigkeit, in welcher hauptsächlich Chinon

---

[1] *Zeitschr. f. Krystallographie* 22. 139. — [2] *Ch. Z.* 1891. 374. — [3] *B.* 1[illegible]
[4] *Ann.* 215. 127.

suspendiert ist. Letzteres läfst sich durch weiteren Chromatzusatz oxydieren.

die Temperatur des Oxydationsgemisches für die Chinondarstellung auf 5—10° gehalten wurde, konnte NIETZKI Ausbeuten bis zu rohem Hydrochinon erzielen. Später aber hat SCHNITER[1] durch ı Abänderung die Ausbeute noch weiter zu steigern vermocht. Er ı das Oxydationsmittel, als welches ihm allerdings Kaliumpyrochromat nlich in zwei Abschnitten und fügte, nachdem das erste Drittel einrar, die letzten zwei Drittel erst nach 12—24stündigem Stehen zu. erhielt er aus 20 g Anilin 19 g Chinon, also etwa 86 % der theoMenge. So ist nunmehr das Chinon, für welches die chemischen bevor es NIETZKI aus Anilin darstellen lehrte, einen Preis verder dem des metallischen Goldes ziemlich nahe kam,[2] mit Leichtigiebigen Mengen zugänglich.

14 Jahre nach Auffindung dieses Verfahrens hat BAMBERGER[3] tische Erklärung gegeben. Anilin geht bei der Oxydation im ent in Phenylhydroxylamin über, welches sich sogleich zu p-Amidoıgert, das dann einerseits unter Abspaltung der Amidogruppe zu liert wird:

$$\text{-NH}_2 \longrightarrow C_6H_5\text{—NH.OH} \longrightarrow C_6H_4{<}^{NH_2}_{OH} \longrightarrow C_6H_4{\ll}^{O}_{O}.$$

hinon krystallisiert man nach HESSE[4] am besten aus Petroläther SARAUW[5] soll man die gesättigte heifse Petrolätherlösung nach ren nicht völlig erkalten lassen, da sonst auch weniger reine Sublt, sondern die noch warme Mutterlauge von den schon bei gekühlung in reichlicher Menge ausgeschiedenen Chinonnadeln ab-)as direkte Ausschütteln des Chinons aus dem Oxydationsgemisch eil sich dabei leicht eine Emulsion bildet, kaum ausführbar. Deshalb ıan lieber das Chinon in der Flüssigkeit hernach zu Hydrochinon, us der filtrierten Flüssigkeit dann leicht mit Äther ausschütteln läfst. dazu genügend lange schwefligsaures Gas durch dieselbe, oder setzt ı Flüssigkeit Natriumbisulfitlösung. Das Hydrochinon löst man möglichst wenig Wasser, fügt auf 1 Teil des ersteren etwa 2 Teile ure zu und versetzt die Flüssigkeit so lange unter guter Kühlung .mpyrochromatlösung, bis sich das zu Anfang ausgeschiedene Chinrein gelbes Chinon verwandelt hat. Man filtriert es direkt ab und len Rest mit Äther aus. Ausbeute an Chinon aus Hydrochinon

:LARK[6] später angegeben hat, soll es bequemer sein, 5 Teile Hydro- . 6 Teilen gepulvertem Braunstein, 21 Teilen Wasser und 7 Teilen ure zu versetzen und durch das Gemisch sogleich Wasserdampf zu :her das Chinon mit übernimmt.

Kaliumpyrochromat (Seite 874) lernten wir schon eine Methode zur .tativen Gewinnung der Naphtalsäure aus Acenaphten kennen. Auch)tzdem das Natriumpyrochromat vorzuziehen, weil die Oxydation sich

—

0. 2283. — [2] *B.* 10. 1934. — [3] *B.* 31. 1523. — [4] *Ann.* 200. 240. . 209. 99. — [6] *Am. Ch.* 14. 555.

mit ihm viel schneller vollenden läfst und ein reineres Produkt liefert.
Ausbeuten sind nur wenig geringer: 28—29 g Säureanhydrid aus 25 g K
wasserstoff. Es ist aber nach Gräbe und Gfeller[1] erforderlich,
sehr vorsichtig zu arbeiten, da sonst die Oxydation zu heftig wird.
Acenaphten werden in 300 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst. N
Abkühlen der Flüssigkeit bis auf 80° fügt man anfangs sehr allmähl
Rühren oder Schütteln 170—175 g grob gepulvertes Natriumpyro
hinzu, und zwar mit der Vorsicht, dafs die Temperatur nur bis 85°
Läfst die Reaktion nach, so giebt man das Pyrochromat schneller zu,
schliefslich auf dem Wasserbade, und mit den erwähnten Mengen sin
Operationen in einer Stunde ungefähr vollendet. Man erhitzt nun noch
im Ölbade am Rückflufskühler, worauf man den Kolbeninhalt in
Wasser giefst und den körnigen Niederschlag an der Pumpe absaugt.
Erwärmen mit 400 ccm Natronlauge von 5% Gehalt löst er sich
Ein merklicher Rückstand (unangegriffenes Ausgangsmaterial) wäre in gl
Weise nochmals zu oxydieren.

Um das Fluoren zu Fluorenon zu oxydieren

$$CH_2 \;\; + O_2 = \;\; CO \;\; + H_2O,$$

haben Gräbe und Rateanu[2] zuerst den Kohlenwasserstoff mit Kalium
chromat und verdünnter Schwefelsäure behandelt, doch ist so seine
ständige Umwandlung in Fluorenon schwer durchzuführen. Bei der
stellung ist es deshalb unbedingt bequemer in Eisessiglösung zu
und an Stelle von Kaliumpyrochromat Natriumpyrochromat zu ver
100 g Fluoren, 300 g grob zerstofsenes Natriumpyrochromat und 375
essig werden in diesem Falle unter Rückflufs $2^1/_2$—3 Stunden im
erhalten. Beim späteren Eingiefsen in Wasser scheidet sich das Flu
ab, das man am besten durch Destillation reinigt. Ausbeute 90 g.
108 g der Theorie.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten dialkylierter oder dibenzylierter A
gruppen gegenüber Oxydationsmitteln.[3] Durch dieselben wird der eine
oder Benzylrest nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH_2 \\ C_6H_5-CH_2 \end{matrix}\!>N-C_6H_5 + O = \begin{matrix} H \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\!>N-C_6H_5 + C_6H_5-C\!\!<\!\begin{matrix} O \\ H \end{matrix}$$

als Aldehyd abgespalten. Man trägt z. B. 27,3 Teile Dibenzylanilin od
äquivalente Menge von Dibenzyltoluidin oder Dibenzylxylidin in einem
absteigendem Kühler versehenen Gefäfs in 300 Teile Schwefelsäure von
ein. Hierauf läfst man, während ein Dampfstrom durch die Flüssigkei
leitet wird, eine Lösung von 40 Teilen Natriumbichromat in 200 T
Wasser allmählich zufliefsen, worauf der entstehende Benzaldehyd mit
Wasserdampf übergeht. Auf demselben Wege gelangt man zum Nitro
aldehyd u. s. w. (siehe auch beim Eisenchlorid).

---

[1] *B.* 25. 653. — [2] *Ann.* 279. 258. — [3] *D. R.-P.* 110173.

Natriumsuperchromat.

Natriumsuperchromat, das mit Hilfe von Natriumsuperoxyd[1] jetzt tellbar ist, ein brauchbares Oxydationsmittel abgiebt, ist noch ıht.

Natriumsuperoxyd.

›LECK[2] sollte Alkohol von Natriumsuperoxyd nicht angegriffen dieses in alkoholischen Lösungen als Oxydationsmittel gute sprechen. Äther wird dagegen von Natriumsuperoxyd entflammt. dann aber gezeigt, dafs Alkohol und Natriumsuperoxyd auf einken und den nach der Gleichung

$$Na_2O_2 + C_2H_5.OH = C_2H_5.ONa + HNaO_2$$

, ebenfalls vielleicht für Oxydationen brauchbarer Körper $HNaO_2$, ɾyd genannt, liefern.
hat das Tetranitronaphtalin

NO_2 NO_2 NO_2 NO_2

ɾsäure zu p-Dinitrophtalsäure oxydiert. Als er dann in Rücksicht ıerische Bestimmungen den Versuch kontrollieren, und jede nitrie- ung bei der Oxydation ausschliefsen wollte, gaben ihm Perman- Chromsäure kein günstiges Resultat, dagegen erhielt er mittels eroxyd das gleiche Oxydationsprodukt. Dazu wurden 5 g des fein itroproduktes in einem Liter Wasser suspendiert und unter Um- ȝ gepulverters Natriumsuperoxyd zugesetzt. Die Flüssigkeit färbt rot. Man kocht, bis alles in Lösung gegangen ist, läfst erkalten mit Salzsäure an, filtriert von etwas unzersetztem Produkt ab und Trockne ein. Nachdem der Rückstand mit Benzol ausgekocht nit Äther extrahiert, der Rückstand der ätherischen Lösung in öst und mit Bariumacetat erhitzt. Aus dem Bariumsalz wurde soliert, die sich also wieder als p-Dinitrophtalsäure erwies.

ɪANN und VANINO[5] fanden es bei ihrer Darstellung von Säure- ı (siehe auch beim Bariumsuperoxyd) vorteilhaft, nicht unmittelbar rstoffsuperoxyd, sondern von dem schön krystallisierten Natrium- ydrat, wahrscheinlich Na_2O_2, $8 H_2O$ auszugehen, welches man durch iner möglichst säurefreien, ca. 10prozentigen Wasserstoffsuperoxyd- die berechnete Menge einer Auflösung von Natrium in 40 Teile hält. Es bildet weifse hexagonale Täfelchen, welche leicht ver-

Ch. 2. 48. 70. — [2] *B.* 27. 1053. — [3] *B.* 27. 2299. — [4] *B.* 28. 373. . 1511.

wittern, Kohlensäure aus der Luft absorbieren und sich ohne Erh
oder Gasentwickelung in Wasser lösen.

Wird das Hydrat in der 6—10fachen Menge Wasser oder besse
prozentigen Natriumacetatlösung aufgenommen und mit der äquival
Menge Phtalylchlorid unter Wasserkühlung geschüttelt, so entsteht ei
weifser, pulveriger Niederschlag, welcher nach 10—15 Minuten ab
zuerst vollkommen mit Wasser, dann gründlich mit Alkohol und end
Äther gewaschen wird. Das zurückbleibende weifse Pulver, dessen
ca. 15 % der Theorie beträgt, ist reines Phtalylsuperoxyd $C_6H_4\langle$ CO CO

Wie VOSWINKEL[1] gefunden hat, verhält sich das Natrium
höchst merkwürdig gegenüber Pikrylchlorid, indem es nicht oxydiere
zerstörend einwirkt, sondern sich mit ihm nach der Gleichung

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + Na_2O_2 = C_6H_2(NO_2)_3.O_2Na + NaCl$$

umsetzt. Löst man in einem mit Rückflufskühler versehenen Kochgef
Natriumsuperoxyd in 200 Litern Wasser, giebt hierzu 15,9 kg gep
Pikrylchlorid, und erhitzt, bis das Pikrylchlorid in Lösung gegangen i
etwa 3 Stunden erfordert, so hat das ganze eine tiefbraune Farbe angen
Beim Stehen scheidet sich alsdann das Trinitrophenylnatriumsuperoxyd
beständigen Krystallen ab. Die Verbindung ist natürlich sehr e
Die Lösung des Salzes ist vielleicht ein brauchbares Oxydationsmi
andere Stoffe, indem die oxydierende Kraft des Natriumsuperoxyds
teilweise gebrochen ist.

Natronkalk.

Nachdem DUMAS und STAS auf rein theoretischem Wege[2] zu de
zeugung gekommen waren, dafs Alkohol unter dem Einflufs von A
sich des Sauerstoffes des Wassers bemächtigen mufs, um Essigsäure zu
fanden sie als geeignetstes Alkali für diesen Zweck den von ihnen
dargestellten Natronkalk, den sie so bereiteten, dafs sie gleiche Te
Rotglühen erhitzten Kaliumhydroxyds und gepulverten Ätzkalkes
Dieses heifs zubereitete Gemisch wird nach dem Erkalten sehr hart u
sich dann pulverisieren.

Begiefst man ein solches Gemenge mit absolutem Alkohol, so v
es sich sogleich mit ihm. Seinen Überschufs verjagt man im Wasserb
hat dann einen festen, aus Kalk, Kali und Alkohol bestehenden Rü
Erwärmt man diesen unter Luftabschlufs im Glasrohr, so tritt ohne
zung oder Schwärzung reichliche Gasentwickelung ein, welches Gas
stoff ist, während aus dem Rückstand die Essigsäure durch stärkere
abgeschieden werden kann.

$$CH_3.CH_2OH + KOH = CH_3.COOK + 2H_2.$$

BRODIE kam mit Hilfe des Verfahrens vom Cerylalkohol zur
säure und vom Myricylalkohol zur Melissinsäure.[3]

---

[1] *D.R.-P.* 96855. — [2] *Ann.* 35. 133. — [3] *Ann.* 71. 149.

hat dann eine quantitative Methode zur Bestimmung des Mole-
ts und der Atomigkeit höherer Fettalkohole auf dieser Oxydations-
gründet. Die Menge des beim Erhitzen des Fettalkohols mit
entwickelten Wasserstoffes ist natürlich abhängig von dem Mole-
t des ersteren; bei gleicher absoluter Menge wird also der Alkohol
ßeren Molekulargewicht eine geringere Wasserstoffmenge liefern,
dem kleineren Molekulargewicht. Da nun Alkohole und Aldehyde
Kohlenstoffgehalt beim Schmelzen mit Kalihydrat dieselbe Säure
entwickelte Wasserstoffvolum aber bei ersteren doppelt so groß
kann man zugleich auf diese Art entscheiden, ob ein hoch-
Körper, bei dem die gewöhnlich brauchbaren Unterscheidungs-
mehr anwendbar sind, in diese oder jene Reihe gehört.
hat Liebermann[2] sich auf diese Art Aufschluß über den
ıol verschaffen wollen, doch verlief die Oxydation auf diesem
unregelmäßig, während er mittels einer Lösung von Chromsäure
zu einer wohl charakterisierten Säure kam.

Nitrobenzol und andere Nitrokörper.

Nitrobenzol als Oxydationsmittel ist durch den Coupierschen
eß allgemein bekannt geworden. Von der Arsensäure wissen wir
00 her, welch ausgezeichnetes Mittel sie zur Fuchsindarstellung
ihrt sie den großen Übelstand mit sich, daß das erhaltene Fuchsin
technisch nicht völlig zu vermeidenden Gehalt an Arsen sehr giftig
wie daß die Fabriken mit dem Entfernen ihrer Arsenrückstände
Mühe haben. Als daher Coupier zeigte, daß auch der Sauer-
Nitrogruppe zur Oxydation von toluidinhaltigen Anilins für die
innung brauchbar ist, ging man allgemein zu diesem Oxydations-
so teilte Brüning[3] mit, daß er seit Oktober 1872 sein Fuchsin
säure bereite.
usbeute an Fuchsin sollte damals[4] 38—40% (Nitrobenzol auf
chnet) betragen. Der Rest von 60—70% sollte in wasserunlös-
nliche Körper umgewandelt werden.
en Coupierschen Prozeß soll eine Mischung von Anilin und
itrobenzol und -toluol unter Zusatz von etwas Salzsäure nebst
ozenten Eisenchlorür auf 180—190° erhitzt werden. Das Eisen-
instigt die Reaktion außerordentlich, es ist hier geradezu eine Art
offüberträger.
günstige Wirkung des Eisenchlorürs bei derartigen Reaktionen ist
was anderer Art von O. Fischer[5] für die Rosanilindarstellung
orden. Auch er faßt den Vorgang so auf, daß das Eisenchlorür
rozeß zugleich reduzierend und oxydierend, d. h. also den Sauer-
gend wirkt.
aranitrodiamidotriphenylmethan liefert nämlich bei der Reduktion
lin, welches durch Oxydation in Rosanilin übergeführt werden

223. 269. — [2] *B.* 20. 962. — [3] *B.* 6. 25. — [4] *D. R.-P.* 2988.
P. 16750.

kann. Anstatt aber die Nitroleukobase in getrennten Operationen zu reduzieren und dann zu oxydieren, führt er dieselbe in einem Prozeſs in Rosanilin über. Zu dem Zwecke erhitzt er einen Teil Paranitro-triphenylmethan mit 2 Teilen festen Eisenchlorürs unter Umrühren 160—180° so lange, bis eine homogene bronzeglänzende Schmelze entst ist. Sie wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, und das gelöste R nunmehr abgeschieden. Das Eisenchlorür wirkt somit reduzierend auf Nitrogruppe und gleichzeitig Sauerstoff übertragend auf die Methangruppe.

Die Bildung des Rosanilins erfolgt nach der Gleichung

$$NO_2C_6H_4CH<\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{matrix} = C_{19}H_{17}N_3 + 2O.$$

Die gleiche Reaktion läſst sich nach ihm bei den Homologen des diamidotriphenylmethans und auch mit einem Gemenge von Anilin Toluidin ausführen.

Bei der Arsensäureoxydation (Seite 802) erfuhren wir auch bereits Gründe für die günstige Wirkung des Zusatzes von methylschwefelsaurem Natrium bei der Fuchsinschmelze, indem sie die Ausbeute auſserordentlich verbessert. Die Oxydation kann man, wie schon dort angegeben, auch mit Nitrobenzol[1] oder seinen Homologen ausführen. Dazu erhitzt man 1 o-Toluidin, 200 kg salzsaures o-Toluidin, 50 kg methylschwefelsaures Nat 150 kg o-Nitrotoluol oder Nitrobenzol und 20 kg Eisenfeilspäne 40 Stunden auf 120° C. Die Farbstoffbildung beginnt erst nach Stunden. Nach ihrer Beendigung erfolgt die Aufarbeitung wie beim säureverfahren.

Auch hier kann man aus dem früher angegebenen Grunde im schlossenen Gefäſse an Stelle des methylschwefelsauren Natrium freien alkohol verwenden, wodurch sich das Arbeiten folgendermaſsen gestaltet geschlossenen Gefäſse werden 150 kg salzsaures o-Toluidin, 30 kg o-Tolu 10 kg Eisenfeilspäne, 60 kg o-Nitrotoluol, 15 kg Methylalkohol zuerst Stunden auf 100°, dann weitere 4 Stunden auf 120° und schlieſslich Stunden auf 140° erhitzt. Auch hier ist die Schmelze in der Wärme Nach dem Abtreiben des unangegriffenen Toluidins und Nitrotoluols wi Fuchsin aus dem Destillationsrückstand mit heiſsem Wasser ausgezogen durch Umlösen gereinigt.

Die Amidophenyltartronsäure[3] $NH_2—C_6H_4—C<\begin{matrix}OH\\(COOH)_2\end{matrix}$ soll sich sonders brauchbar zur Darstellung von Triphenylmethanderivaten er wenn man ein Gemenge der Amidophenyltartronsäure bezw. deren Alkal mit primären, sekundären oder tertiären aromatischen Basen, welche zu dung von Triphenylmethanfarbstoffen geeignet sind und den salzsauren dieser Basen der Oxydation unterwirft. Als Oxydationsmittel wird benzol[4] empfohlen, und besonders leicht und glatt gelingt die Far bildung bei Anwendung von primären Aminen. Diese Synthesen soll wesentlich niedriger Temperatur als die bekannten Fuchsinprozesse ver und nur auſserordentlich geringe Fabrikationsrückstände geben. Man

[1] *D. R.-P.* 67128. — [2] *D. R.-P.* 68464. — [3] *D. R.-P.* 112174.
[4] *D. R.-P.* 120465.

rstellung von Parafuchsin 13,4 Teile saures amidophenyltartron-
m mit einer Mischung von 40 Teilen Anilin, 30 Teilen Nitro-
Teile Salzsäure von 10 Volumprozent und 30 Teilen Eisenchlorür
digem Rühren während 6—7 Stunden auf 110—130°. Die
de halbfeste Schmelze wird mit heifsem Wasser aufgenommen,
sige Anilin und Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen und
ösung heifs von den Harzen filtriert. Das aus dieser Lösung
ausgesalzene salzsaure Parafuchsin ist rein. Nimmt man statt
Anilin 20 Teile Anilin und 20 Teile o-Toluidin, so erhält man
r Ausbeute und Reinheit salzsaures Fuchsin. Bei Anwendung
n und o-Nitrotoluol kommt man zum Neufuchsin u. s. w.
Oxydationswirkung des Nitrobenzols nicht nur im Fuchsin-
ndbar ist, ersehen wir aus folgendem:
t man ein Gemenge von 35 kg salzsaurem Paraphenylendiamin,
raphenylendiamin, 25 kg Nitrobenzol[1] und 2 kg Eisenchlorür in
ernen Rührkessel auf ca. 170°, worauf die Temperatur von selbst
)5° steigt, so bildet sich unter Wasser- und Ammoniakabspaltung
Farbstoff. Zeigt das Fallen des Thermometers das beginnende
aktion an, so erhält man durch weitere Wärmezufuhr die Schmelze
Stunden auf 190°.
rwendung des Nitrobenzols in der Chinolinsynthese nach SKRAUP
Seite 690 bekannt. Weiter können wir uns sagen, dafs nicht
itrogruppe im Nitrobenzol für Oxydationszwecke in Anwesenheit
nheit von Lösungsmitteln brauchbar sein wird. So finden wir
i Temperaturen zwischen 200 und 300° brauchbar[2] angegeben
l, Nitronaphtalin, die 3 Nitraniline, Nitrodiphenylamin, Nitro-
rinsäure, Dinitro-, α-naphtol, o- und p-Nitrochlor- und Nitrobrom-
robenzol, Dinitrodiphenylamin; b) Nitrosophenol, Nitrosodimethyl-
odiphenylamin. Daran schliefsen sich in jenem Patent folgende
hier ebenfalls mitgeteilt seien: c) Azobenzol, Amidoazobenzol,
luol, Azoxybenzol; d) Chinon, Thymochinon, α-Naphtochinon,
inon, Dianilidochinonanilid, Anilidooxychinonanilid, Anilidonaphto-
lonaphtochinonimid. Bemerkt sei, dafs ein Teil dieser Oxydations-
explosiv ist.

t beabsichtigten Oxydationen hat das Nitrobenzol im Laboratorium
t. LELLMANN und GELLER[3] erhitzten 5 g Piperidin $C_5H_{11}N$
trobenzol während 4 Stunden im Einschlufsrohr auf 250—260°
so zum Pyridin C_5H_5N, doch war die Ausbeute nicht befriedigend.

ben wir noch in Betracht zu ziehen, dafs die Nitrogruppe aber
Sauerstoff in manchen Fällen ganz oder teilweise auf Atome des-
üls überträgt. So erhält man Dibromanthranilsäure $C_6H_2{<}\begin{matrix}Br\\Br\\COOH\\NH_2\end{matrix}$
oluol $C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix}$ und Brom. Hier wirkt also der Sauerstoff

P. 44406. — [2] *D. R.-P.* 78852. — [3] *B.* 21. 1921.

auf die benachbarte Methylgruppe oxydierend. Das Entstehen von
nitrodibenzyldisulfosäure aus Nitrotoluolsulfosäure durch ihr Erhi
Alkalien haben wir schon beim Natriumhypochlorit erwähnt. Wir
aber aus dem dort mitgeteilten zugleich ersehen, dafs man im allg
weit besser thun wird, an Stelle dieser inneren Oxydation eine sold
zugefügte Oxydationsmittel zu ermöglichen. Denn bei der Atomver
im Molekül werden sich, ganz abgesehen davon, dafs die Sauersto
vielleicht an sich unzureichend ist, meist Nebenreaktionen aller Art ein
die bei äufserer Sauerstoffzufuhr weniger Neigung zeigen, in Ersch
zu treten.

Ozon.

Alle älteren Angaben über die Ozonwirkung lauten recht unsic
sind wenig geeignet, es als brauchbares Oxydationsmittel für organisch
stanzen erscheinen zu lassen. Doch ist es nach den Ermittelungen der
Zeit imstande, den in der Seitekette aromatischer Körper befindlichen
C_3H_5, der eine Doppelbindung enthält, unter Bildung zweier Aldehyd
zu oxydieren, was wohl zu genaueren Untersuchungen Veranlassung geben
Über die aktivste Form des Sauerstoffes siehe Seite 279.

Beim Arbeiten mit Ozon ist grofse Vorsicht geboten, weil hierbei
von einer sonst kaum in dem Mafse bekannten Neigung zu aufserord
heftigen Explosionen erhalten werden können. So berichtet BERTHELOT
einer aufserordentlich explosiven Flüssigkeit, die er durch Einwirkun
Ozon auf absoluten Äther erhielt. NENCKI und GIACOSA[2] haben auf
Wege auch Phenol, allerdings nur in Milligrammen, aus Benzol ge
können, und RENARD[3] giebt an, dafs man, wenn man durch einige
centimeter reinsten Benzols (thiophenhaltiges giebt bereits andere Pr
bei einer Temperatur unter 10° trockenes Ozon leitet, nach etwa 12 S
eine gelatinöse Masse erhält, die, nachdem ein Luftstrom alsdann den
schufs an Benzol fortgenommen hat, reines Ozobenzol ist. Jede Spur F
keit zersetzt es. Erhitzen, reiben oder stofsen bringen es zu heftig
plosion. Seine Analyse wurde so ausgeführt, dafs eine gewogene
durch eine gewogene Wassermenge zersetzt ward, worauf die Zers
produkte der Elementaranalyse unterworfen wurden, was zur Formel
führte.

Schon ERDMANN[4] brachte unter eine Glasglocke eine kleine Sch
Phosphor und Wasser, um die Luft zu ozonisieren, andererseits eine
flache Schale mit Glasstückchen, die mit im Wasser zerrührtem Indigbl
gossen waren. Er erneuerte die Luft täglich und von Zeit zu Zeit d
fläche des Phosphors und Indigblaus. Sehr bald fanden sich auf den
Krystalle des Isatins. Die Methode ist vielleicht unter Durchsau
Luft für Probeversuche geeignet, um festzustellen, ob Ozon zu brau
Produkten führt.

OTTO und VERLEY[5] sind es, die im Jahre 1895 gefunden hab

---

[1] *Cr.* 92. 895. — [2] *Z.* 4. 340. — [3] *Cr.* 120. 1177. — [4] *J. pr. Ch.* 1.
[5] *D. R.-P.* 97620.

isse Kohlenstoffverbindungen, und speziell auf jene mit Benzol- die Seitenkette C_3H_5 enthalten, derart einwirkt, dafs sie in ıdungen übergeführt werden. Die Seitenkette C_3H_5 kann in en Formen also als $CH=CH-CH_3$ oder $CH_2-CH=CH_2$ n. Zur Darstellung von Vanillin aus Isoeugenol, die sich hier ıchung

$$H_3 \left\langle \begin{array}{l} CH=CH-CH_3 \\ OCH_3 \\ OH \end{array} \right. + 2O = CH_3-CHO + C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} CHO \\ O.CH_3 \\ OH \end{array} \right.$$

Isoeugenol — Vanillin

sfte nach den bis dahin bekannten Oxydationsverfahren, die OH blockiert, d. h. mit einem Alkyl- bezw. Säurerest ver- ɜn, um sie vor Oxydation zu schützen, wenn die Gruppe C_3H_5 Oxydationsmittel angegriffen werden sollte. Bei der Oxydation ɔls mit Ozon wirkt aber dieses Agens vorzugsweise auf die Gruppe ſst die Phenolgruppe unangegriffen.

t z. B. 1 kg Isoeugenol in 5 kg Essigsäure und bringt die ıuf 50°, worauf man bei dieser Temperatur allmählich 1 kg Ozon ;keit treten läſst. Der durch die Einwirkung von Ozon auf Iso- ıhende Acetaldehyd zieht mit dem nicht polymerisierten Sauerstoff, Ozon befand, ab. Das im Gefäſs bleibende Vanillin wird, nach- ;säure im Vakuum abdestilliert ist, in Form der Bisulfitverbindung nso kann man Eugenol, Isosafrol u. s. w. oxydieren.

Platinchlorid.

tinchlorid wird seiner Kostspieligkeit halber nur selten zu Oxy- vandt, ist aber hierzu brauchbar. Die Herstellung des Platin- Seite 479.

' und Wilhelm[1] lösten je 5 g Hydrastin in stark salzsäure- sser, versetzten die Lösung mit einem Überschuſs an Platin- cochten 6 Stunden am Rückfluſskühler. Allmählich färbte sich unkelrot. Nach Filtration von etwas metallischem Platin schieden 'kalten und dann weiter nach dem Eindampfen weiſse Nadeln ıre und Krystalle eines Platindoppelsalzes aus, deren Trennung Äther zu bewerkstelligen ist. Das Doppelsalz erwies sich als atinchlorür $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_2$.

Quecksilberacetat.

beracetat eignet sich nach Tafel[2] für die Überführung von s Piperidins und Tetrahydrochinolins in die entsprechenden Chinolinabkömmlinge, also für stickstoffhaltige Ringkomplexe. rahydrochinolin mit einer Lösung von ihm, im Rohr auf 150°

}. 850. — [2] *B.* 25. 1619.

erhitzt, unter Abscheidung metallischen Quecksilbers glatt Chinolin (siehe
beim Silberacetat).

Auch für die Dehydrierung weit komplizierterer als der genannten
drierten Ringe ist es brauchbar, und dabei ist es nicht einmal nötig, im
schlufsrohr zu arbeiten. So wirken nach REISSERT[1] die meisten Oxyd
mittel verhältnismäfsig leicht auf das Tetrahydronaphtinolin

H_2C CH_2
CH
C
N NH

unter Bildung intensiv gelb gefärbter, sehr schwer in reinem Zustande i
barer Produkte.

Nach vielfachen Versuchen erwies sich Quecksilberacetat auch hier
das für den vorliegenden Zweck geeignetste Oxydationsmittel. In der
wartung, aus dem Tetrahydronaphtinolin zu dem nicht hydrierten Körper
gelangen, wurden die Mengenverhältnisse so gewählt, wie sie sich für
Aboxydation von 4 Atomen Wasserstoff berechnen. Hieraus ergiebt
dafs, da nur der dihydrierte Körper erhalten wurde, ein Überschufs des
dationsmittels zur Anwendung kam.

Je 5 g Tetrahydronaphtinolin wurden in Eisessig in der Hitze gel
diese Lösung 13,6 g Quecksilberoxydacetat eingetragen und am Rück
kühler über freier Flamme erhitzt. Sehr bald scheiden sich die schwer
lichen Schuppen des Quecksilberoxydulacetats in der Flüssigkeit ab,
jedoch verschwinden dieselben wieder und machen einem grauen Pulver
welches sich bei der Untersuchung als Quecksilber erwies. Man ko
lange, bis eine mit Wasser verdünnte und nötigenfalls filtrierte Probe
Schwefelwasserstoff keine Fällung mehr giebt, also das gesamte Oxyd
mittel verbraucht ist, wobei hier jedenfalls Materialzerstörung eingetreten
mufs, fällt darauf vorsichtig mit Wasser, entfernt die ausfallenden h
schwarzen Massen und macht ammoniakalisch. Es entsteht ein gelb
Niederschlag. Beide Produkte, sowohl das beim Zusatz von Wasser
gefallene Harz als auch der durch Ammoniak hervorgerufene Nieder
werden gesondert mit Alkohol ausgekocht, heifs filtriert und einged
Die vereinigten Rückstände werden mit wenig Alkohol und Salzsäure
mals zur Trockne gebracht und das entstandene salzsaure Salz
einige Male aus viel Wasser unter Zusatz von Salzsäure und darauf e
Male aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so das salzsaure Salz
Dihydronaphtinolins

H_2C CH
C
C
N NH

[1] *B.* 27. 2257.

Quecksilberchlorid.

berchlorid wird für die Darstellung von Fuchsinschmelzen als such im Laboratorium von GOLDBERG[1] besonders empfohlen. B. ein Gemenge von 1 Mol. Paratoluidin mit etwas mehr als mit der theoretischen Menge unseres Reagens während $1^1/_2$ Stunden uf 180—200° und erhielt dabei neben dem Fuchsin fast gar n amorphen Substanzen.

Quecksilbernitrat.

lbernitrat ist von GERBER und KELLER[2] ebenfalls für die elze als Oxydationsmittel empfohlen worden.

Quecksilberoxyd.

rotes wie gelbes Quecksilberoxyd finden als Oxydationsmittel .

;enwart von Alkali ist die Wirkung des roten Oxyds eine weit Dieses Verhalten erinnert ein wenig an das des Kupferoxyds, das in Gegenwart von Alkali allerdings in gelöster Form (FEHLINGsche recht brauchbares Oxydationsmittel ist, während sich hier die i einem ungelösten Oxyd geltend macht.

EIN und HERZFELD[3] haben nämlich die Beobachtung gemacht, ässerige Lävuloselösung, welche mit rotem Quecksilberoxyd, ohne zu werden, zum Sieden erhitzt werden kann, sofort oxydiert wird, nur eine kleine Menge reinen Barythydrats in die Lösung ge- . Die rote Farbe des Quecksilberoxyds schlägt dann sofort in e des Oxyduls um. Man setzt bei diesem Verfahren passend rotes Oxyd und Barytwasser zu. Dabei wird die Lävulose tt zur Trioxybuttersäure und Glykolsäure oxydiert. HERZFELD[4] ırt der Oxydation dann auch auf die Glukose übertragen und Glukonsäure erhalten.

HEFFTER[5] kann man diese Oxydation auch ohne Alkali durch- ın man statt des roten gelbes Quecksilberoxyd anwendet. Er ich eine zehnprozentige Glukoselösung so lange mit gelbem Queck- bis nichts mehr reduziert wurde, worauf vom reduzierten Queck- Quecksilberoxydul heifs abfiltriert wurde. Beim Erkalten schieden le des Quecksilberoxydulsalzes der Glukonsäure in sehr befriedigen- e ab.

HER[6] setzte zu einer kalten wässerigen Lösung des unsymmetri- ylhydrazins allmählich gelbes Quecksilberoxyd, bis dieses nicht ert wurde, wobei die Lösung sich unter Abscheidung eines Öles hes von den Quecksilberverbindungen mechanisch aufgenommen

3553. — [2] *J. B.* 1860. 720. — [3] *B.* 18. 3354. — [4] *Ann.* 245. 27. 1049. — [6] *B.* 11. 2209.

wurde. Nach dem Filtrieren wurde es den Quecksilberverbindungen Alkohol entzogen. Während nun das Diäthylhydrazin durch F... Lösung gröſstenteils nach der Gleichung

$$2(C_2H_5)_2N{-}NH_2 + O = 2(C_2H_5)_2NH + N_2 + H_2O$$

zu Diäthylamin und Stickstoff oxydiert worden war, hatte das ... der Kälte energisch wirkende gelbe Quecksilberoxyd es in das Tetra... tetrazon

$$(C_2H_5)_2N{-}NH_2 + O = 2(C_2H_5)_2N{-}N{=}N{-}N(C_2H_5)_2 + H_2O$$

übergeführt.

Ganz anders wie auf das unsymmetrische Diäthylhydrazin wirkt Quecksilberoxyd auf die isomere symmetrische Verbindung $C_2H_5.NH{-}$ C_2H_5 ein. Während man erwarten sollte, dass auch hier der Verlauf ... der sein wird

$$C_2H_5.NH{-}HN.C_2H_5 + O = C_2H_5.N{=}N.C_2H_5 + H_2O$$

spielt sich statt dessen der Vorgang in der Hauptsache folgender Art ...

$$(C_2H_5NH)_2 + HgO = Hg(C_2H_5)_2 + 2N + H_2O.$$

Diese Beobachtung rührt von HARRIES[1] her. Er trug in eine ... wässerige Lösung der Base vorsichtig rotes Quecksilberoxyd (gelbes ... stürmisch) ein. Es wurde schnell reduziert und es entwickelten sich ... und ein intensiver Geruch nach Quecksilberäthyl trat auf. Als eine ... der filtrierten Lösung nicht mehr FEHLINGsche Flüssigkeit reduzierte, ... er mit dem Zusatz von Quecksilberoxyd auf, aber aus der Flüssigkeit ... sich kein bestimmtes Oxydationsprodukt isolieren.

CURTIUS erhielt Monoketazobenzil durch Einwirkung von Quecksilber... oxyd auf Monohydrazobenzil beim Schütteln einer kalten Benzollösung ... letzteren mit ihm auſserordentlich leicht und in berechneter Menge.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5{-}CO \end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix} NH \\ | \\ NH \end{matrix} + O = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5{-}CO \end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} + H_2O.$$

BUSCH[2] verfuhr bei der Oxydation des Äthylthiotetrahydrochinazolin..., daſs er die Verbindung mit der etwa zehnfachen Menge Alkohol und ... Überschuſs an frischgefälltem

$$C_6H_4\begin{matrix} NH{-}CS \\ | \\ CH_2{-}N.C_2H_5 \end{matrix} + HgO = C_6H_4\begin{matrix} NH{-}CO \\ | \\ CH_2{-}N.C_2H_5 \end{matrix} + HgS$$

Quecksilberoxyd 3 Stunden lang im Rohr auf 120° erhitzt. Vom ... denen Quecksilbersulfid wurde heiſs abfiltriert, und beim Stehen im ... schieden sich Krystalle von Äthylketotetrahydrochinazolin. Was hier ... Oxydation nennt, ist somit eigentlich ein Austausch von Sauerstoff ... Schwefel. Während Quecksilberacetat unter diesen Bedingungen die

[1] *B.* 27. 2281. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 51. 134.

al dehydriert hätte, hat hier Quecksilberoxyd also in völlig anderem kt.

Salpetersäure.

Salpetersäure, mit ihren reichlich 76 % Sauerstoff, ist ein sehr s Oxydationsmittel. Wie die CARIUSsche Methode der Schwefel-g zeigt, kann man mit ihr sogar im Einschlussrohr bei hoher r jede organische Verbindung völlig verbrennen. Nun handelt es darum, sie in richtiger Weise anzuwenden, um Zwischenprodukte ommen. Weiter ist natürlich zu beachten, dafs sie auf ringförmige olexe nitrierend wirkt.

a) Allgemeines.

nächstliegende Form der Milderung ihrer Wirkung ist ihre Ver-Mit verdünnter Salpetersäure muſs man aber häufig sehr lange genügende Oxydationswirkungen zu erzielen. Sie ist aber nach aungen von KRAFFT[1] durchaus nicht immer die richtigste Form ng, sondern man thut nach ihm weit besser, bei der starken eiben, dafür aber die Temperatur des Oxydationsgemisches sehr halten.

er äuſserte er sich im Jahre 1889 so:

ionen mit Salpetersäure werden in herkömmlicher Weise meistens ltendes, oft mehrtägiges Kochen mit einer mehr oder weniger ver-lpetersäure und in der Regel auch mit einem groſsen Überschuſs dationsmittels ausgeführt; die Folge hiervon ist, daſs zuletzt nicht e Produkte, sondern — manchmal sogar in vorwiegender Menge sen durch weitergehende Oxydation gebildete sekundäre Produkte sind. Wie ich mich nun in einer gröſseren Anzahl von Fällen habe, lassen sich derartige Oxydationen oft vorteilhafter so bewerk-laſs man unter fortwährender Kühlung bei 0° bis + 10° die zu e Substanz langsam in das gleiche bis dreifache Gewicht reiner ire (ca. 1,5 spez. Gew.) einträgt und nachdem die erste Reaktions-z beendet scheint, sehr langsam bis auf ca. 50° erwärmt. Der r Reaktion giebt sich dann häufig schon äuſserlich, beispielsweise hlassen des Aufschäumens oder Verschwindens gefärbter Zwischen-zu erkennen; die Operation, die freilich stets mit Vorsicht zu leiten abgesehen vom Eintragen der Substanz keine nennenswerte Arbeit , nimmt nur wenige Stunden in Anspruch und die Bildung von ukten beschränkt sich meistens auf ein Minimum.

ntlich technische Verfahren bestätigen, wie wir sehen werden, diese igen durchaus. Bei ihnen wird zum Teil die Wirkung der Salpeter-r noch durch konzentrierte Schwefelsäure unterstützt.

den bei der Oxydation mit Salpetersäure erhaltenen stark sauren ten scheiden sich die durch Einwirkung des Sauerstoffs entstandenen

---

:1. 2735.

Körper entweder als solche häufig direkt oder nach Zugabe von Wa… auch sucht man sie aus der mit Wasser verdünnten Lösung auszusch…

Handelt es sich, was häufig der Fall ist, um auf diesem Wege geb… Säuren, so wird man versuchen, sie auch als unlösliches Salz zu fällen — infolge des Zusatzes von Basen nebenbei entstehenden salpetersauren S… sind bekanntlich alle löslich — oder, falls ein solches nicht zu finden ist, neue Salz von dem salpetersauren durch Krystallisation zu trennen. … dessen kann man auch so verfahren, daſs man mit Kaliumkarbonat … lisiert, zur Trockne dampft, und nun das meist in Alkohol lösliche or… saure Kaliumsalz aus dem Salpeter mittels Alkohol auszieht.

Ist das Oxydationsprodukt keine Säure, so wird man die Fl… lieber statt mit Kaliumkarbonat mit Bariumkarbonat abstumpfen, und … das in Alkohol völlig unlösliche Bariumnitrat mit diesem extrahieren.

Weiter kann man die Salpetersäure auf dem Wasserbade all… verjagen, indem man von Zeit zu Zeit zum Oxydationsgemisch Wasser … Alkohol setzt, um das Konzentrierterwerden der Salpetersäure mit … vielleicht schädlichen Einfluſs zu vermeiden, und den Abdampfungsprozeſs … schleunigen. Auſserdem kommt auch ihre Entfernung auf chemischem We… Betracht. Dazu ist besonders das Bleioxydhydrat geeignet. Nach Sm… geschieht die Entsäuerung leicht und vollkommen, wenn das kalt gefällte … sehr sorgfältig ausgewaschene Bleioxydhydrat unter Wasser, in dem es … zum Teil kolloïd löst, aufbewahrt ist. Sogar in der Kälte schon findet, … man es in groſsem Überschuſs verwendet, die Bildung der völlig unlösl… basisch salpetersauren Bleisalze statt, so daſs sie auch da, wo durch K… der infolge von gelöstem Bleioxydhydrat basischen Lösung Zersetzung zu … fürchten ist, ohne Erwärmen vollständig entfernt werden kann. Das F… wird schlieſslich durch Schwefelwasserstoff entbleit.

Auſserdem kann man, wenn es sich um geringe Mengen Salpeters… handelt, diese auch mittelst Alkali und Zinkstaub[2] zu Ammoniak zu … zieren, und dann letzteres entfernen, falls das Oxydationsprodukt von … Prozeſs nicht beeinfluſst wird.

b) Verdünnte Salpetersäure.

Gottschalk[3] kochte 10 g Pentamethylbenzol in 30 g Benzol … mit 1000 g Salpetersäure (1 Volum Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 … 5 Volumen Wasser) etwa 60 Stunden am Rückfluſskühler. Der Zusatz … Benzol geschieht, um den Kohlenwasserstoff, welcher sonst leicht im K… erstarrt, zurückzuwaschen. Nach dem Erkalten wurde die Benzolschicht … gehoben, mit Ammonkarbonatlösung ausgeschüttelt und aus dieser L… nach Reduktion der als Nebenprodukte erstandenen Nitroverbindungen, … diese aus der salzsauren Lösung nicht mit übergehen konnten, die T… methylbenzolkarbonsäure im Wasserdampfstrom abdestilliert. Bei der Oxyd… mit noch verdünnterer Säure wurden unentwirrbare Gemische mehrerer S… erhalten, und rauchende Salpetersäure führte zu nitrierten Kohlenwasser… stoffen.

---

[1] *B.* 24. 421. — [2] *Z.* 3. 444. — [3] *B.* 20. 3287.

V. MEYER[1] gelingt die Oxydation von Chlornitrotoluol

CH_3, NO_2 zu Chlornitrobenzoesäure COOH, Cl, NO_2

t, wenn man es 62 Stunden hindurch mit 3 Teilen Salpeter-
ez. Gew. 1,37 am Rückflufskühler kocht. Die schwierige Oxydier-
wohl durch die Gegenwart des Halogens verursacht.

T[2] erhitzte m-Butyltoluol $C_6H_4<^{CH_3\,(1)}_{C_4H_9\,(3)}$ mit überschüssiger
vom spez. Gew. 1,15 im Einschlufsrohr 5 Stunden auf 180°.
die sich gleich krystallisiert ausscheidende Methylphenylpropion-
$<^{CH_3\,(1)}_{CH_2-CH_2-COOH\,(3)}$. Danach führt die Oxydation längerer
nicht stets zu deren Ersatz durch eine einzige Karboxylgruppe,
am Ringe sitzt, sondern kann durch entsprechend schwächer
ydationsmittel auch auf die letzte Methylgruppe der Seitenkette
werden.

[3] hat in seinen grofsen Arbeiten zur Konstitutionsaufklärung des
lie gesamten älteren Vorschriften zur Darstellung der Camphoron-
ift. Das einfachste von ihm angegebene Verfahren, welches die
gröfserer Mengen der Säure mühelos, wenn auch mit einigem
gestattet, ist schliefslich folgendes geworden. Je 500 g Campher
2500 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 3—4 Wochen Tag und
dem Wasserbade erhitzt. Der Kolben hat einen eingeschliffenen
d ein seitliches etwa 80 cm langes Rohr, welches aufwärts gebogen
als Rückflufsrohr funktioniert. Beim Erkalten des Kolbens
t die in der Salpetersäure schwer lösliche Camphersäure zum
il aus. Aus der Mutterlauge wurde zuerst ein grofser Teil der
e auf dem Wasserbade in flachen Schalen direkt abgeraucht,
ickstand solange mit Wasser verdünnt und eingedampft, bis die
re schliefslich völlig verjagt war. Jetzt löst man in heifsem
d versetzt vorsichtig und allmählich mit Bariumkarbonat, worauf
rem Stehen der Rest der Camphersäure in Form eines sauren
s sich abscheidet, während camphoronsaures Barium noch gelöst
wärmt man alsdann das Filtrat auf dem Wasserbade und neutra-
eifsem Barytwasser, so fällt jetzt das camphoronsaure Barium in
e von 225 g aus.

nd die Darstellung von β-Naphtochinon aus Amido-β-naphtol nach
und GROVES[4] mittelst Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure aus-
d, ist zur Gewinnung von β-Naphtochinon-β-monosulfosäure aus
phtol-β-monosulfosäure nach WITT[5] die Oxydation mit Salpeter-
geeigneter.

er Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 fügt man allmählich und
ihren bei guter Kühlung ihr eigenes Gewicht Amido-β-naphtol-

. 183. — [2] *B.* 17. 2331. — [3] *Ann.* 292. 74. — [4] *Ann.* 189. 153.
-*P.* 50506.

β-sulfosäure. Sie löst sich unter Gelbfärbung. Die Lösung erstarrt
einiger Zeit zu einem Brei goldgelber Krystalle des Ammoniumsalzes
β-Naphtochinon-β-sulfosäure, welche abfiltriert werden.

Verdünnte Salpetersäure führt auch Nitrosokörper in Nitrokörper
So kamen GRANDMOUGIN und MICHEL vom Nitrosonaphtol

OH NO zum Nitronaphtol OH NO_2 .

indem sie 5 g fein verteiltes Nitrosonaphtol (erhalten durch Ausfällen
alkalischen Lösung mit Säure) in 60 ccm Wasser aufschlemmten, unter
ständigem Umrühren 45 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,3) hinzu
und dann 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen liefsen. Es
weicht salpetrige Säure und der Niederschlag verändert sich. Man verdü
filtriert und destilliert mit Wasserdampf. Das flüchtige 1, 2-Nitronaph
geht über und ist sofort rein. Ausbeute: 3 g. Im Kolben bleibt als Rü
stand durch gleichzeitige Nitrierung gebildetes 1, 2, 4-Dinitronaphtol, das
in ansehnlicher Menge bildet.

c) Starke Salpetersäure.

Starke Salpetersäure wird als Oxydationsmittel für bereits stark nitr
Körper in Betracht kommen. Weiter für Sulfoxyde, um sie zu Sulfonen
oxydieren, sowie zur Gewinnung von Jodosoverbindungen. Aufserdem
man zu oxydierende Flüssigkeiten auf sie schichten. Bei den ersten
Verfahren wird man auch zum Einschlufsrohr seine Zuflucht nehmen.

HAEUSSERMANN und MARTZ[1] kamen zu den drei möglichen Dinitro
säuren durch Erhitzen sowohl der entsprechenden Dinitroxylole $C_6H_2.(NO_2)_2$
$.(CH_3)_2$ als auch der Dinitro-p-toluylsäure $C_6H_2.(NO_2)_2.CH_3.COOH$ mit
zwanzigfachen Menge Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 im
schlufsrohr auf 140—170°.

Um zur Jodosobenzoesäure[2] zu kommen, wird Orthojodbenzoesäure
rauchender Salpetersäure gelöst, die Lösung aufgekocht und sodann
dem Abkühlen mit Wasser versetzt. Die ausfallende Jodosobenzoesäure
nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein.

Zur Jodosoterephtalsäure $C_6H_3.JO.(COOH)_2$ kam ABBES[3] so, daß
10 g feingepulverte Jodterephtalsäure allmählich ohne zu erwärmen in 100
rauchender Salpetersäure unter Umrühren eintrug. Nachdem alles in Lö
gegangen war, wurde in Wasser gegossen, worauf sich das Oxydationspro
abschied. Dafs derartige Säuren auch mittels Permanganat darstellbar
ist bereits bei diesem besprochen.

Zur Oxydation von Sulfoxyden, z. B. Äthylsulfoxyd zu Äthylsulfon

$$(C_2H_5)_2SO + O = (C_2H_5)_2SO_2,$$

---

[1] *B.* 26. 2982. — [2] *D. R.-P.* 68574. — [3] *B.* 26. 2953.

ı diese im Einschlufsrohr längere Zeit mit rauchender Salpetersäure wodurch sie recht glatt in Sulfone übergehen.

Debus[1] rührt die Methode her, die Salpetersäure und die zu oxy-.üssigkeit vorsichtig über oder untereinander zu schichten, um eine Oxydation zu erzielen. 1 Teil Glycerin wird z. B. in einem Glas-.it etwas mehr als seinem gleichen Volum Wasser gemischt, und e Flüssigkeit vermittelst eines ausgezogenen Trichters 1 Teil Sal-vom spezifischen Gewicht 1,5 fliefsen gelassen. Die zwei Schichten ersäure und Glycerin mischen sich allmählich, nehmen eine blaue an, und das Glycerin wird oxydiert. Nach ihm braucht diese –6 Tage Zeit. Spätere Untersuchungen haben ergeben, dafs nicht nur die Reaktion insofern günstig beeinflufst, als die Aus-wird, sondern dafs sie unter dieser Bedingung auch schon nach beendigt ist. Man kommt so zur Glycerinsäure als Oxydations-

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + O_2 = \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O,$$

renn man Glycerin und Salpetersäure direkt miteinander mischt, ilteren Erfahrungen die Oxydation sogleich bis zur Bildung von neben sehr wenig Glycerinsäure fortschreitet.

d) Salpetersäure und Schwefelsäure.

Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure ist uns als „Nitrier-:annt. Dafs es aber für sehr widerstandsfähige Körper als Oxy-:el in Betracht kommt, sehen wir hier nunmehr. Merkwürdigerweise ıbei Oxydationen mit diesem Gemisch manchesmal beim Aldehyd ährend man doch dessen sofortige Weiteroxydation zur Säure er-llte. Allerdings ist uns vom Nitrieren her schon bekannt, dafs durch Salpetersäure nitrierbar statt oxydierbar sind. Man kann so-ünnte als auch konzentrierte, ja selbst rauchende Schwefelsäure zur g bringen, und auch hier bewährt sich dann der schützende Einflufs ure auf Hydroxylgruppen. Das Verfahren gestattet Oxydationen ı Gefäfs auszuführen, die sich sonst nur im Einschlufsrohr voll-etet also den wichtigen Vorteil, das Arbeiten mit grofsen Massen en.

her[2] oxydiert Orthonitrobenzylalkohol folgender Art zum Aldehyd. naterial ist für ihn aus o-Nitrobenzylchlorid und Natriumacetat er--Nitrobenzylacetat. 100 Teile von diesem löst er bei gewöhnlicher ur in ca. 700 Teilen Schwefelsäure von 55—60° B. Nunmehr wird 40° erhitzt und werden langsam unter beständigem Umrühren Salpetersäure von 70% zugesetzt, wobei nach einiger Zeit Stick-n regelmäfsigem Strom entweicht. Die Temperatur wird zweckmäfsig 38° gehalten. Nachdem alles Oxydationsmittel eingetragen ist, wird

[1] . 106. 80. — [2] *D. R.-P.* 48722.

noch bis zum Aufhören der Gasentwickelung erwärmt und schließ zuvor abgekühlte Lösung in 2400 Teile kaltes Wasser gegossen. Nach stündigem Stehen filtriert man den in Krystallen ausgefallenen O benzaldehyd ab. Den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Ä

Selbst Salpetersäure in statu nascendi kann Oxydation zur veranlassen. Löst man nach v. BAEYER[1] 1 Teil Paranitrozimmtsäur

$$C_6H_4<^{NO_2}_{CH=CH-COOH}$$

oder die entsprechende Menge eines Esters von ihr in 10—20 Teilen trierter Schwefelsäure und fügt allmählich unter Vermeidung jeder Erw etwa einen halben Teil gepulverten Salpeter hinzu, so vollzieht sich die von selbst oder bei gelindem Erwärmen unter Gasentwickelung. Nach Beendigung wird das Gemisch in viel Wasser eingetragen und geschiedene Paranitrobenzaldehyd $C_6H_4<^{NO_2}_{CHO}$ durch Behandeln mit gereinigt.

Die 1, 2, 4, 6-Trinitrobenzoesäure mußte mit ungünstiger Ausbe Trinitrotoluol $C_6H_2.(NO_2)_3.CH_3$ durch zweiwöchentliche Einwirkung rauchender Salpetersäure im Einschlußrohr bei der Temperatur von dargestellt werden,[2] bis man fand,[3] daß diese Trinitrobenzoesäure C_6H_2. COOH in beliebigen Mengen und in völliger Reinheit erhalten werden wenn man das Trinitrotoluol in nicht geschlossenem Gefäße bei der Temp von 150—200° mit gewöhnlicher Salpetersäure in Gegenwart von Schwef behandelt. 100 Teile Trinitrotoluol werden mit einem Gemisch von 500 starker Salpetersäure und 1000 Teilen starker Schwefelsäure bei 150- unter Rückfluß so lange erhitzt, bis eine Probe des Reaktionsprodukt noch in Wasser lösliche Substanzen enthält. Zweckmäßig läßt man das gemisch allmählich zu dem in einem Teil der Schwefelsäure gelösten T toluol zulaufen. Nach dem Erkalten der Reaktionsmasse hat sich bildete Trinitrobenzoesäure in großen Krystallen abgeschieden, welch dem Absaugen mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem umkryst werden können.

Die Eigenschaft des Alizarins $C_{14}H_6O_2(OH)_2$, unter dem oxydie Einflusse der Salpetersäure in Purpurin $C_{14}H_5O_2(OH)_3$ überzugehen, hat STRECKER[4] zur Darstellung eines Nitrooxyalizarins, das sich als Nitrop erwies, geführt. Auch bei Nitrierung des Alizarins in einer Lösu 66grädiger oder rauchender Schwefelsäure ist die Bildung von g Mengen Purpurin schon lange beobachtet worden. Doch verläuft in Fällen der Oxydationsprozeß nichts weniger als glatt, so daß sich ein dationsverfahren des Alizarins hierauf nicht gründen ließ.

Wesentlich verschieden vom Alizarin verhält sich aber, wie 189 funden wurde, die durch Sulfieren von Alizarin mit rauchender Schwef erhältliche Alizarinsulfosäure. Wird diese in Schwefelsäure gelöst und bestimmten Vorsichtsmaßregeln mit Salpetersäure behandelt, so wird sie in Purpurinsulfosäure übergeführt. Selbstverständlich ist es nicht notw

[1] *D. R.-P.* 15743. — [2] *B.* 3. 24. — [3] *D. R.-P.* 77559. — [4] *Z. Ch.* 4. 2
[5] *D. R.-P.* 84774.

sulfosäure als solche zu isolieren, man behandelt vielmehr die bei
ung des Alizarins erhaltene Lösung der Alizarinsulfosäure in
oder konzentrierter Schwefelsäure direkt mit Salpetersäure. Letztere
der in Form von Nitriersäure oder in Form von zur Darstellung
säure geeigneten salpetersauren Salzen angewendet werden.
Alizarin z. B. werden mit 200—300 Teilen Oleum von 10 bis
dgehalt bei 120—150° bis zur Wasserlöslichkeit sulfiert. Nach
mit etwas 66grädiger Säure giebt man unter guter Kühlung
Salpetersäure, entweder in Form von Nitriersäure oder in Form
sauren Salzes, langsam zur Sulfierungsmasse und trägt Sorge,
peratur nicht viel über 10° steigt. Nach dem Eintragen der
läfst man die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur und unter
rühren in ungefähr $^1/_2$—1 Tag sich vollziehen und erwärmt
n Schlufs kurze Zeit auf dem Wasserbade. Zur Isolierung der
säure kann man aus der mit Wasser verdünnten und auf-
eaktionsflüssigkeit die Sulfosäure durch Aussalzen mit Kochsalz
mit Chlorkalium als schwerlösliches Kaliumsalz ausfällen.
gleicher Weise[1] lassen sich Flavopurpurin und Anthrapurpurin
rer Sulfosäuren oxydieren. Aus solchen Sulfosäuren spaltet
h durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure oder ver-
neralsäuren die Sulfogruppe wieder ab, kommt so zu reinem
s. w.

erden bei der Schwefelsäure ausführlicheres darüber hören, wie
s imstande ist, das Anthrachinonmolekül vor der allzu stark oxy-
bezw. zerstörenden Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure bei
Temperatur zu schützen und so einen äufserst günstigen Verlauf
xylierung herbeizuführen. So läfst sich nunmehr das bis dahin
ngliche Tetraoxyanthrachinon

Wege leicht aus Anthragallol $C_6H_4 \langle {CO \atop CO} \rangle C_6H.(OH)_3$ erhalten.
ntersuchungen[2] haben dann gezeigt, dafs die Borsäure nicht nur
gegenüber der zerstörenden Wirkung der konzentrierten Schwefel-
bewährt, sondern die gleiche Wirkung auch bei anderen Oxydations-
ebenso hervorragender Weise zeigt. Ein treffendes Beispiel für
e Anwendbarkeit ist die Entstehung des Tetraoxyanthrachinons
as Anthragallol auch durch Oxydation in kalter schwefelsaurer
xydationsmittel wirken sonst in kalter schwefelsaurer Lösung auf
allol hauptsächlich zerstörend ein, so dafs man das Tetraoxyanthra-
n unreiner Form und mangelhafter Ausbeute erhält. Bei Anwesen-
rsäure dagegen verläuft die Oxydation äufserst glatt und das Tetra-

P. 86151. — [2] *D. R.-P.* 102638.

oxyanthrachinon entsteht in sehr reiner Form. Als Oxydations
man Salpetersäure, Braunstein, überschwefelsaure Salze u. s. w.
Z. B. werden 5 kg Anthragallol und 5 kg Borsäure in 100 kg Sch
von 66° B. gelöst und in die Lösung bei 10—20° 7 Liter Nitri
Liter 200 g Salpetersäure enthaltend, eingerührt. Die Oxydation
nach kurzer Zeit beendet. Sobald sich eine in Wasser verteilte
überschüssigem Alkali versetzte Probe nicht mehr grün sondern
arbeitet man die Schmelze auf (siehe bei der Schwefelsäureoxydation
so erhaltene stickstofffreie Oxydationsprodukt ist Tetraoxyanthrachi
läfst sich durch Ausziehen mit Aluminiumsulfat leicht ganz rein
(siehe Seite 142).

Salpetrige Säure.

Die salpetrige Säure wird entweder als solche verwandt, oder
Oxydationsgemisch aus Natriumnitrit durch Zugabe einer stärkeren
freigemacht.

Man stellt die freie salpetrige Säure für Oxydationszwecke
durch Erhitzen von 50prozentiger Schwefelsäure mit Arsenigsäure
dar. Sie ist ein sehr mildes und wohl brauchbareres Oxydations
infolge ihrer geringen Anwendung angenommen zu werden scheint
Wirkung quantitativ vorausberechnen zu wollen, ist allerdings kaum
und das mag zur Abneigung beitragen. Denn, wie schon Lunge
seiner Untersuchung über für Titriermethoden verwendbare Oxydation
mitteilt, hat man es nicht in der Gewalt, die Säure zu NO, N_2O oder
reduzieren, ist dieses vielmehr von der Temperatur, Zeit der Einwirkung
abhängig.

a) Gasförmige salpetrige Säure.

Nach Wallach[2] löst sich salpetrige Säure reichlich in Chlo
Hat die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen, so schliefst man
ein Rohr ein und erwärmt etwa 1 Stunde im Wasserbade. Des
Druckes halber darf man die Röhren nur mit wenig Substanz be
Nach ihrem Öffnen erstarrt der Inhalt, wenn die Menge der eing
salpetrigen Säure genügend war, sofort zu Krystallen von Trichlores
die durch schnelles Abpressen rein erhalten wird,

$$CCl_3—CHO + O = CCl_3—COOH.$$

Vielleicht läfst sich eine derartig glatte Oxydation mittels sal
Säure auch in anderen Fällen bei der Oxydation von Aldehyden a
die jetzt im Laboratorium meist mittels alkalischer Silberlösungen bewi

Benedikt nnd Hübel[3] führten Dinitrosoresorcin

OH, NO, OH, NO (Benzolring) in Dinitroresorcin OH, NO_2, OH, NO_2 (Benzolring)

---

[1] *J. pr. Ch.* 1. 82. 307. — [2] *B.* 5. 256. — [3] *M. Ch.* 2. 323.

sie salpetrigsaures Gas in das in 10 Teilen Äther gelöste
; leiteten. Nachdem sie sodann durch Waschen mit Wasser
; gegangene salpetrige Säure entfernt hatten, ließen sie den
sten, der das Dinitroprodukt hinterließ. Das Dinitrosoresorcin
petersäure sogleich in Trinitroresorcin verwandelt, durch Kalium-
und Kaliumferricyanid völlig verbrannt.
r Fortnahme zweier Wasserstoffatome aus hydrierten Ringen
m.
lidindikarbonsäureester wird z. B. durch Salpetersäure fast völlig
nd Kaliumpermanganat sogleich zur Lutidintrikarbonsäure führt.
n aber den Ester nach HANTZSCH[1] mit der annähernd gleichen
) Alkohol und leitet in dieses durch Wasser gekühlte Gemisch
re so lange ein, bis sich eine Probe in verdünnter Salzsäure
erläuft auch hier der Prozeß unter starker Wärmeentwickelung,
nfangs nicht gelöste Substanz vollkommen vom Alkohol auf-
rd. Aber nach Verjagung dieses wird durch Zugabe von
iat bis zur stark alkalischen Reaktion der bei der Oxydation
ollidindikarbonsäureester als ein nach dem Trocknen sofort
ndes Öl abgeschieden. Die Ausbeute ist quantitativ.
irkung auf Oxime[2] verläuft zu kompliziert, als daß man darin
n Oxydationsprozeß sehen könnte.

b) Salpetrigsaures Natrium + Säure.

n 1 kg[3] β-naphtohydrochinonsulfosaures Kalium $C_{10}H_5<^{(OH)_2}_{SO_3K}$
Wasser, fügt eine konzentrierte Lösung von Natriumnitrit zu
e mit Eis gekühlte Lösung allmählich mit Essigsäure an, so
die Oxydation sehr rasch. Der größte Teil des im kalten
rlöslichen β-naphtochinonsulfosauren Kaliums $C_{10}H_5<^{(O)_2}_{SO_3K}$
nfolge seiner Schwerlöslichkeit sogleich krystallisiert aus, der
ch Aussalzen gewonnen.
nkobasen lassen sich so zu Farbstoffen[4] oxydieren.
und STEINMANN[5] kamen vom Pyrogallol zum Purpurogallin,
sbeute besser als nach irgend einem anderen Verfahren war,
ne mit Essigsäure angesäuerte Pyrogallollösung unter guter Küh-
Natriumnitritlösung einfließen ließen, als Stickstoffentwickelung
ausfallende Körper wird unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert.
ahre früher hat BERNTHSEN[6] mit diesem Mittel das Methyl-
ridin behandelt. Als er auf dasselbe in alkoholischer Lösung
Natrium und Salzsäure wirken ließ, änderte die Flüssigkeit
be, und nach dem Verjagen des Alkohols, Lösen in Wasser
nit Alkali erhielt er das Methylphenylakridiniumoxydhydrat.
Methylgruppe bei der Oxydation der Verbindung erhalten
Fall, für den kaum ein analoges Beispiel bekannt ist.

). 21. — [2] *B.* 22. 1594 und *B.* 28. 1080.
83046. — [4] *J. pr. Ch.* 2. 54. 255.
?78. — [6] *B.* 16. 1817.

Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure erweist sich als ein für widerstandsfähige K
aufserordentlich brauchbares Oxydationsmittel, und ihre Bedeutung für
Zweck, die im Jahre 1890 voll erkannt wurde, nimmt ununterbroch
Bis dahin war sie Sulfierungsmittel für ringförmige Körper gewesen;
zeigte sich, dafs sie unter Wiederabspaltung der Sulfogruppen bei h
triebener Temperatur oxydiert. Reaktionen, die noch heute in d
büchern als schwierig ausführbar gelten, ermöglicht sie mit gröfster L
so das direkte Einführen von Hydroxyl an Stelle von Wasserst
Anthracenderivaten. Nachdem diese technisch so wichtige Entdeckung
war, ist sie, wie wir sehen werden, auch sehr genau weiter verfolgt.
Weiter giebt es ohne Zweifel für diese Oxydation Überträger. Dann
die wohl nicht mehr zu übertreffende Gewinnungsweise der Phtals
Naphtalin. Wie günstig aufserdem mechanische Beimengungen wie
wirken können, werden wir ebenfalls aus dem praktischen Erfolg ihr
wendung sehen. Ihr hoher Siedepunkt macht auch die Anwendung v
schlufsröhren unnötig, und der Wiederzerstörung von Hydroxylgruppen
man durch Borsäurezusatz entgegen.

Die älteste Beobachtung über Schwefelsäureoxydation liegt wohl au
Jahre 1861 vor. Damals kamen Erlenmeyer und Lisenko[1] mit
Hilfe vom Merkaptan zum Äthyldisulfid

$$2\,C_2H_5SH + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + 2\,H_2O.$$

Königs[2] ermöglichte später die langgesuchte Überführung des Pi
in Pyridin dadurch, dafs er 10 g Piperidin mit überschüssiger Schwef
etwa 7 Stunden auf 300° erhitzte. Während des Prozesses findet eine
Entwickelung von schwefliger Säure statt, das Produkt bräunt sich, s
aber keine Kohle ab.

$$\underset{\text{Piperidin}}{C_5H_{10}NH} + O_3 = \underset{\text{Pyridin}}{C_5H_5N} + 3\,H_2O.$$

(Piperidin: Ring aus CH_2, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, NH; Pyridin: Ring aus CH, HC, CH, HC, CH, N)

Ihre Wichtigkeit erlangte diese Oxydation also erst durch die Beob
Schmidts,[3] aus dessen ersten Mitteilung sich ergab, dafs, wenn
Körper der Anthracenreihe, darunter Anthrachinon, mit einem
Überschufs von rauchender Schwefelsäure mit 70—85 % Anhydridgeh
niedriger Temperatur behandelt, man keine Sulfosäuren, sondern Oxy
produkte erhält.

Wir wollen nun zur Wahrung der Übersicht so verfahren, dafs w
die Wirkung der Schwefelsäure unter den verschiedenen bisher als be
gefundenen Bedingungen auf Anthracenabkömmlinge, und dann a

[1] *J. B.* 1861. 590. — [2] *B.* 14. 2162. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 43. 288.

betrachten. Daran sollen sich weiter Fälle, in denen sie zugleich und kondensierend wirkt, anschliefsen. (Wegen dieser letzteren im Abschnitt „Kondensation".)

a) Schwefelsäure und Anthracenderivate.

höhere Hydroxylierung (Oxydation) des Alizarins, also des Bioxy-ons, seiner Analogen und Homologen hat folgenden Ausgang ge-den wir hier im Zusammenhange wiedergeben, namentlich weil das dadurch an und für sich leichter auf andere Körperklassen über-wird. Denn hier ist noch nicht in dem Mafse wie später nur enderivate, wie wir sie in den sich anschliefsenden weiteren eoxydationen auf diesem Gebiete finden werden, Rücksicht ge-m Jahre 1890[1] wurde also die Entdeckung folgender Art be-en:

man auf Alizarin oder seine Analogen, wie Purpurin, Flavo-Anthrapurpurin oder Anthragallol einen grofsen Überschufs von reanhydrid in Form von hochprozentiger rauchender Schwefelsäure r, 60° nicht übersteigender Temperatur einwirken, so entstehen in eute in Wasser unlösliche Körper, aus denen sich durch ver-ige Behandlungsweisen neue, von den Ausgangsprodukten total e Endprodukte erhalten lassen. Am schnellsten und bequemsten Umwandlung der zuerst entstandenen Verbindungen in die End-wenn man dieselben in verdünnter Natronlauge löst und kochend ure versetzt.

Alizarin verfährt man z. B. in folgender Weise. 10 kg gemahlenes rocknetes Alizarin werden unter Vermeidung zu grofser Temperatur-in 100 kg rauchende Schwefelsäure von 70% Anhydridgehalt ein-Man hält das Gemisch während 24—48 Stunden auf 35—40°, in Eiswasser gegossene Probe beim sofortigen Übersättigen mit ge eine gelbrote Färbung giebt. Darauf giefst man das Reaktions-ı 200 kg Schwefelsäure von 66° B., und diese Mischung auf Eis. t sich ein rotgelber Niederschlag ab, der abfiltriert wird, und jenes te Alizarinderivat darstellt. Es kann direkt zum Färben verwendet h weitere Behandlung in andere neue Alizarinderivate übergeführt

dieses erste Reaktionsprodukt (das, wie später erkannt wurde, ein ureester des Oxydationsproduktes ist) rein zu erhalten, verfährt besten in der Weise, dafs man dieses Rohprodukt mit Nitrobenzol lte behandelt, worin es sich mit Leichtigkeit löst. Auf Zusatz von u dieser Lösung scheidet es sich teilweise wieder aus, und wird krystallisieren aus Eisessig in Gestalt orangefarbener Blättchen, wefelhaltig sind, rein erhalten.

man dieses erste Einwirkungsprodukt der rauchenden Schwefelsäure in in Natronlauge auf, säuert die Lösung in der Kälte mit Salz-efelsäure unter Vermeidung eines zu grofsen Säureüberschusses an, nan eine klare rotbraune Lösung, welche beim Kochen (indem also

[1] .-P. 60855.

Verseifung des Esters eingetreten ist) einen reichlichen Nieder[illegible] neuen Produktes abscheidet, welches durch Filtrieren und Wa[illegible] werden kann. Im Filtrat ist kein oder doch nur spurenweise Fa[illegible] zuweisen. Dieses neue Produkt läfst sich am besten in der W[illegible] rein gewinnen, dafs man es zunächst aus kleinen dünnwandig[illegible] trocken destilliert, und dann aus Eisessig, in welchem es jedoch [illegible] schwer löslich ist, oder besser aus Nitrobenzol umkrystallisiert. E[illegible] prächtig granatrote Krystalle, welche bei 280° noch nicht schmelz[illegible]

In Natronlauge löst sich das neue Produkt, welches seiner [illegible] ristischen Eigenschaft wegen, mit Thonerde einen bordeauxfarben[illegible] geben, als Alizarinbordeaux bezeichnet wird, mit rotvioletter Farbe [illegible] wenig von der des Alizarins verschieden ist. Während aber letzt[illegible] in konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe löst, ist die L[illegible] Alizarinbordeaux in diesem Lösungsmittel lebhaft violett. Dies[illegible] Produkt, das Alizarinbordeaux, ist nicht mehr schwefelhaltig (di[illegible] säure ist ja, wie nachträglich gefunden wurde, durch die Verseif[illegible] spalten), und seine Analysen, sowie die seines Acetylderivates erg[illegible] ein Tetraoxyanthrachinon

OH O OH
OH
OH O

bezw. Tetraacetyloxyanthrachinon

$CH_3.CO.O$ O $O.CO.CH_3$
$O.CO.CH_3$
$CH_3.CO.O$ O

stimmende Zahlen. Dagegen scheint, heifst es in dieser ersten [illegible] das schwefelhaltige direkte Einwirkungsprodukt der rauchenden Sch[illegible] auf Alizarin der neutrale Schwefelsäureester

O O O—SO_2
SO_2 O
O O

des Alizarinbordeaux (des Tetraoxyanthrachinons) zu sein, da eine [illegible] bestimmung hierfür genau stimmende Zahlen ergab.

Die stark rauchende Schwefelsäure bezw. das Schwefelsäure[illegible] fährt das Patent fort, wirkt also bei niedriger Temperatur wie ein O[illegible] mittel auf Alizarin ein, indem sie unter Sauerstoffabgabe zu schwef[illegible] reduziert wird. In der That wird beim Eingiefsen des Reaktions[illegible] in Wasser eine Schwefligsäurelösung erhalten, und eine quanti[illegible] stimmung der gebildeten schwefligen Säure gab ziemlich gut stim[illegible] sultate. Aus dem Alizarin bildet sich indes zuerst der neutrale[illegible]

s Tetraoxyanthrachinons, jenes oben beschriebene in Wasser bezw. läuren unlösliche Zwischenprodukt, welches durch Behandeln mit in den auch in verdünnten Säuren löslichen sauren Ester über- Letzterer ist jedoch sehr unbeständig und zerfällt beim Kochen :igen neutralen oder sauren Lösung in Schwefelsäure und Tetra- non.

iteren Verfolg der Reaktion wurde bald[1] gefunden, dafs sich ›ereits angeführten Di- und Trioxyanthrachinonen auch eine grofse ırer Oxyanthrachinone nach diesem Verfahren bei niedriger Tem- 'arbstoffen oxydieren lassen. Dabei ist es gleichgültig, ob das an-)xyanthrachinon ein Farbstoff ist oder nicht. Bedingung ist nur, be eine Hydroxylgruppe in Orthostellung zu einer der beiden O-)Gruppen des Anthrachinons enthält.

ın z. B. das von BARTH und SENHOFER[2] durch Erhitzen von ısäure (1 : 3 : 5) für sich oder mit Schwefelsäure erhaltene Anthra- ıt von der Formel $C_{14}H_8O_6$, das seiner Entstehung und seinen en nach nur die Konstitution

CO OH
HO
OH
OH CO

ı, das sogenannte Anthrachryson, solche Hydroxylgruppen in der ıg enthält, kann es auf diesem Wege oxydiert werden, und während s Farbstoff wertlos ist, geht es so in ein Hexaoxyanthrachinon,[3] ollen Farbstoff über.

hre 1893 kam dann die glänzende Verbesserung der Schwefel- ion durch Zugabe von Borsäure zum Oxydationsgemisch hinzu. waren schon zur direkten Einführung von Hydroxylgruppen hrachinon bezw. in seine Derivate, speziell in Oxyanthrachinone, :h drei Methoden in Anwendung gekommen, nämlich: 1. die Be- ı Schwefelsäurelösung mit geeigneten Oxydationsmitteln wie Braun- e Behandlung mit einem grofsen Überschufs von Schwefelsäure- ler von sehr hochprozentiger rauchender Schwefelsäure bei relativ 'emperatur; 3. Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bei ıperatur. Die letztere Methode war nur einer wesentlich be- ı Anwendung fähig als die beiden ersteren. Denn sie war als nur konstatiert auf Oxychrysazin,[4] auf Alizarinbordeaux[5] und seine , sowie auf Mono- und Dioxyalizarinblau, das sind alles solche hinone, in welche durch andere Methoden, speziell die Methode 2, ere Hydroxylgruppen eingeführt worden waren.

ethode 3 zur direkten Einführung von Hydroxylgruppen in das ınmolekül durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure wird ır die wichtige Beobachtung, einer weit allgemeineren Anwendung sie bei Gegenwart von Borsäure[6] ausgeführt wird.

·*P.* 63693. — [2] *Ann.* 164. 109. — [3] *D. R.-P.* 65375.
·*P.* 68114. — [5] *D. R.-P.* 64418. — [6] *D. R.-P.* 81481.

Auch hier wirkt wohl die Borsäure so, daſs sie die bereits vorhand
sowie die neu entstehenden Hydroxylgruppen sofort esterifiziert, si
blockiert, und daher die Farbstoffe gegen die bei den erforderlichen
Temperaturen schon stark in Aktion tretende zerstörende Wirkung der Sch
säure schützt.

Das in vielen Fällen eintretende Versagen der Reaktion bei Abwe
der Borsäure ist wohl sicher auch hier darauf zurückzuführen, da
Schwefelsäure erst bei solchen Temperaturen hydroxylierend wirkt, bei w
gleichzeitig schon Zerfall des Moleküls eintritt, während die bei Geg
von Borsäure sich bildenden Borsäureester auch bei noch wesentlich h
Temperatur sich der zerstörenden Wirkung der konzentrierten Schwefe
entziehen.

Wie vorangehend schon gezeigt worden ist, wird das Anthrach
durch Behandeln mit Schwefelsäureanhydrid oder durch Einwirkung von B
stein[2] auf seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure in Hexaoxyanthra
übergeführt. Dagegen gelang die Einführung von Hydroxylgruppen i
Anthrachryson nicht[3] durch Erhitzen desselben mit konzentrierter Sch
säure allein auf höhere Temperatur, weil bei der hohen Temperatur l
ein weitgehender Zerfall des Anthrachrysons stattfindet, bis dann Zusat
Borsäure erfolgte. Ohne Borsäure ist der technische Effekt bei der g
Arbeitsweise gleich Null, indem das Anthrachryson einfach langsam
stört wird.

Man erhitzt also 10 kg Anthrachryson, 10 kg krystallisierte B
und 200 kg Schwefelsäure von 30° B. so lange auf 250—270°, bis die Sc
eine intensiv blauviolette Färbung angenommen hat, welche sich bei lä
Erhitzen nicht weiter ändert. Man läſst erkalten, gieſst in Wasser,
auf und filtriert den abgeschiedenen Farbstoff ab. Derselbe besteht
sächlich aus Hexaanthrachinon.

Nun kann man bei der Darstellung dieses Farbstoffs auch dire
der 1, 3, 5 Dioxybenzoesäure ausgehen, mit seiner Darstellung glei
innere Kondensation dieser verbinden. Zu diesem Zwecke werden
10 kg Dioxybenzoesäure mit 200 kg Schwefelsäure von 66° B. v
einiger Stunden auf 120° erhitzt. Dann werden in die so erhaltene s
saure Lösung von Anthrachryson 10 kg Borsäure eingetragen und w
Oxydation in der beschriebenen Art ausgeführt.

Auch von der m-Oxybenzoesäure[4] aus kommt man so zu einem
oxyanthrachinon. Und in der gleichen Weise wie das Anthrachryso
man auch das Anthragallol und die Rufigallussäure[5] in höher hydro
Oxyanthrachinonderivate überführen.

Auf dieselbe Art kann man Dibromanthrachryson oxydieren,
man 10 kg Dibromanthrachryson,[6] 250 kg Schwefelsäure von 66°
10 kg Borsäure auf 180—200° erhitzt. Die anfangs blaugrüne Fa
Schmelze geht nach und nach in Reinblau über. Wenn keine weitere l
veränderung mehr wahrnehmbar ist, läſst man erkalten, gieſst die S
in Wasser, erhitzt zum Kochen und filtriert den abgeschiedenen neuen
stoff ab. Unterläſst man hierbei den Zusatz von Borsäure, so bekom

[1] *D. R.-P.* 65375. — [2] *D. R.-P.* 68123. — [3] *D. R.-P.* 81481.
[4] *D. R.-P.* 81959. — [5] *D. R.-P.* 86968. — [6] *D. R-P.* 81962.

rbstoff, doch verläuft in diesem Falle die Reaktion erheblich Ob das Brom im Molekül auch in ähnlichen Fällen dieses iger macht, wäre vielleicht der Untersuchung wert.

ı man zuerst beobachtet hatte, dafs Nitro- und Amidoanthrachinone n mit Schwefelsäure und Borsäure in Oxyanthrachinone über- n (später ergab sich, dafs alle möglichen derartigen Anthrachinon- für diese Reaktion brauchbar sind), fand man dann weiter, dafs vom Anthrachinon selbst gilt. Diese so beachtenswerte und htige Reaktion geht sehr leicht und glatt von statten. Als ns- bezw. Hydroxylierungsstufe tritt Chinizarin auf, welches seit- ıd in grofser Menge gewonnen werden kann. Durch weitere rd dasselbe in Purpurin übergeführt.

Anthrachinon Alizarin

Chinizarin Purpurin

g Alizarin,[1] 10 kg krystallisierte Borsäure und 200 kg Schwefel- ^{0} B. erhitzt, so tritt bei 260—280°, unter Entwickelung von ure, eine energische aber ruhig verlaufende Reaktion ein. Die Chinizarins ist in kurzer Zeit beendet. Zur Überführung des egen in Purpurin ist ein längeres Erhitzen notwendig. Durch he Prüfung von mit Schwefelsäure verdünnten Proben ist das der Reaktion sowie deren Ende leicht zu erkennen. Man giefst Schmelze in Wasser, filtriert das ausgeschiedene Oxyanthrachinon t es durch alkalisches Umlösen.

ıwart der Borsäure sind auch Nitrokörper nach diesem Verfahren erivaten oxydiert worden, wobei allerdings bei den meisten die abgespalten werden.

Di-o-nitroanthrachinon, 10 kg krystallisierte Borsäure[2] und Schwefelsäure von 66° B. (92—93 °/$_0$ H_2SO_4) werden in einem Kessel unter Umrühren erhitzt. Bei ca. 220—230° beginnt eine ge Reaktion, wobei die Temperatur auf 250—260° steigt. Nach aktion läfst man abkühlen, giefst die Schmelze in 3000 Liter , kocht auf und filtriert heifs vom abgeschiedenen Oxydations- ıd wäscht mit Wasser neutral.

ın zweckmäfsig die Reaktion bei niedriger Temperatur, z. B. zu Ende führen. In diesem Falle ist vorsichtiges Erhitzen

81960. — [2] *D. R.-P.* 79768.

notwendig und die Reaktionsdauer etwas länger. Das erhaltene [illegible] steht zum gröfsten Teil aus Hexaoxyanthrachinon.

Die Ausbeute hängt sehr von der Stärke der Schwefelsäure [illegible] Säure veranlafst im Verhältnis zu ihrer Stärke die zunehmende [illegible] eines stickstoffhaltigen Farbstoffs, statt des Hexaoxyanthrachinons, [illegible] Säure veranlafst die Entstehung des isomeren Alizarinhexocyanin [illegible] dem Hexaoxyanthrachinon. Läfst man die Borsäure fort, so entsteht [illegible] überhaupt nicht.

Weiter wurde dann gefunden, dafs es nicht nötig ist, das [illegible] anthrachinon oder das rohe Gemisch von Nitroanthrachinonen, wie es [illegible] Nitrieren von Anthrachinon erhalten wird, erst vorher in fester F[illegible] isolieren. sondern man kann zweckmäfsig die Nitrierung und die Dar[illegible] der Farbstoffe zu einer zusammenhängenden Oxydation vereinigen, ind[illegible] das Anthrachinon in konzentrierter Schwefelsäure löst, die berechnete [illegible] des Nitrierungsmittels zusetzt und nun nach einigem Stehen oder so[illegible] Borsäure bis zur Bildung des Farbstoffs erhitzt.

10 kg Anthrachinon[1] werden dazu in 200 kg Schwefelsäure von [illegible] gelöst und 10 kg scharfgetrockneter Natronsalpeter eingerührt. Das [illegible] gemisch wird auf 60—80° erwärmt und etwa 12 Stunden bei dieser Te[illegible] sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit ist die Nitrierung beendet [illegible] Mischung wird nun mit 5 kg krystallisierter Borsäure versetzt und u[illegible] ständigem Umrühren langsam auf 190—200° erhitzt. Die Reaktion [illegible] hierbei in ruhiger Weise und ist nach 3—4 Stunden beendet. Na[illegible] Erkalten wird das violette Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, fil[illegible] neutral gewaschen.

Wenn man in die schwefelsaure Lösung des Anthrachinon Natri[illegible] statt Natriumnitrat einträgt, und hernach ebenfalls in Gegenwart von B[illegible] die Schwefelsäure als Oxydationsmittel benutzt, erhält man Chinizarin [illegible] ersetzt man weiter in diesem Verfahren das Anthrachinon durch [illegible] Substitutionsprodukte[3] (Alkyl-Carboxyl-Sulfoderivate), so erhält man [illegible] analoger Weise Substitutionsprodukte des Chinizarins.

Man erhitzt z. B. 10 kg Anthrachinon-β-karbonsäure mit 200 kg S[illegible] säure von 66° B., 12 kg Natriumnitrit und 10 kg krystallisierter B[illegible] auf ca. 200—230°, bis die Gasentwickelung beendet ist, und die S[illegible] eine tiefrote Färbung angenommen hat. Man giefst hierauf in Wasser [illegible] zum Kochen, und filtriert die abgeschiedene Chinizarinkarbonsäure [illegible] aus Eisessig umkrystallisiert wird. Geht man vom wasserfreien anthr[illegible] monosulfosauren Natrium aus, so bekommt man die Chinizarinsulfos[illegible] man durch Aussalzen isolieren mufs.

Überträgt man diese Reaktion auf das β-Oxyanthrachinon, ind[illegible] 10 kg β-Oxyanthrachinon[4] gelöst in 200 kg Schwefelsäuremonohy[illegible] 10 kg Borsäure und 13 kg Natriumnitrit erwärmt, bis die Lösu[illegible] intensiv gelbrot gefärbt hat, so findet man als überraschendes Ergeb[illegible] sich nicht, wie man vermuten sollte, hauptsächlich Purpurin, sondern [illegible] zarin bildet, ein Umstand, der sich nur dadurch erklären läfst, [illegible] salpetrige Säure reduzierend auf die β-Oxygruppe wirkt. Um das C[illegible]

---

[1] *D. R-P.* 81244. — [2] *D. R.-P.* 81245. — [3] *D. R.-P.* 84505.
[4] *D. R.-P.* 86630.

gebildeten Purpurin zu trennen, zieht man letzteres durch Aluminium-
aus. Durch Umkrystallisieren des getrockneten Rückstandes aus
ält man das Chinizarin in reiner Form. Führt man die gleiche
t dem von RÖMER[1] zuerst dargestellten Dinitroanthrachinon[2]

NO_2 —CO— —CO— NO_2

et sich in ebenso leichter und glatter Weise Nitrochinizarin.

Patentschrift 65182 war das Verfahren beschrieben, dem zufolge
n durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid bei relativ niedriger
direkt in Hexaanthrachinon bezw. dessen Schwefelsäureester über-
d. Die Entstehung von niedriger hydroxylierten Anthrachinonen
er den angegebenen Bedingungen nicht nachgewiesen werden. Man
h durch Schwächung oder Erschwerung[3] der oxydierenden Wirkung
lsäureanhydrids erreichen, dafs der Bildung von Hexaoxyanthrachinon
iner ganzen Anzahl von niedriger hydroxylierten Anthrachinonen
, wie im Jahre 1897[3] gefunden wurde. Die zu diesem Zwecke
e Abänderung des Verfahrens besteht in der Ausführung der
ei Gegenwart von Borsäure, und ferner wird das Anhydrid nicht
Form, sondern als Oleum von 75—95 % SO_3-Gehalt verwendet.
en ist auch eine höhere Reaktionstemperatur, nämlich 70—100°
t.

ieser schrittweisen Oxydation scheinen sich zunächst hauptsächlich
n neben wenig Chinizarin, dann ein Trioxyanthrachinon u. s. w. zu
Das Anthrarufin hat bekanntlich die beiden Hydroxylgruppen in
chiedenen Kernen, ist ein binucleares Oxyanthrachinon, und die
ureoxydation des Anthrachinons kann somit je nach den Bedingungen,
en sie zur Verwendung gelangt, die Anlagerung von mehreren
gruppen bald an einen, bald an beide Ringe veranlassen.

zum Anthrarufin

OH —CO— —CO— OH

, löst man in einem eisernen Druckkessel mit Rührwerk 50 kg
n und 20 kg bei 100° getrockneter Borsäure in 1000 kg Oleum
SO_3-Gehalt. Man erhitzt den geschlossenen Kessel während
auf 100°, wobei im Innern ein Druck von 5—7 Atmosphären
Hierauf läfst man erkalten, vermischt die Schmelze unter Kühlung
kg Schwefelsäure von 60° B. und giefst sie in Wasser. Der ab-
Niederschlag, welcher die Anthrachinone in Form ihrer Schwefel-

---

[1] 6. 866. — [2] *D. R.-P.* 90041. — [3] *D. R.-P.* 101220.

säureester enthält, wird abfiltriert, gewaschen, in heifser verdünnter
lauge gelöst und filtriert. Zurück bleibt unangegriffenes Anthrachinon.
Filtrat wird kochend mit Schwefel- oder Salzsäure zersetzt und der
haltene Niederschlag, welcher vorwiegend aus Anthrarufin neben einer
Menge Chinizarin

OH
—CO—
—CO—
OH

und höher hydroxylierten Anthrachinonen besteht, abfiltriert. Die
darstellung des Anthrarufins bezw. die Trennung der einzelnen Oxyanthra
geschieht durch Behandeln mit entsprechenden Lösungsmitteln oder
fraktioniertes Ausfällen der alkalischen Lösung.

b) Schwefelsäure und Naphtalin nebst Derivaten (sowie Zuhilfenahme poröser Substanzen).

Durch Erhitzen von Naphtalin mit Schwefelsäure erhält man, wie
bekannt ist, Sulfosäuren. Aber oberhalb 200° tritt, wie nunmehr
worden ist, Zerfall des Naphtalinmoleküls ein. Die Schwefelsäure wirkt
diesen Bedingungen anders, nämlich oxydierend, und es entstehen
phtalsäuren und Phtalsäure neben schwefliger Säure, Kohlensäure und W

Beabsichtigt man in vorwiegender Menge Phtalsäure zu erhalten,
empfiehlt sich der Zusatz des diese Reaktion am günstigsten beeinflu
Metallsalzes, nämlich des Quecksilbersulfats oder auch des Quecksilbers.
man doch, dafs die Auffindung dieser billigsten und darum so wert
Phtalsäuredarstellung die Folge davon ist, dafs beim Sulfieren von N
im Sulfierungsgemisch ein Quecksilberthermometer zerbrach, worauf die
Wirkung des Quecksilbers erkannt wurde, die aber mancher, dem ein
artiges „Unglück" passiert wäre, in seinem Ärger gewifs übersehen

Aufserdem ist es gut, die Temperatur auf über 300°, bezw. bis zum
Wegdestillieren der Schwefelsäure zu steigern. Das Quecksilbersulfat
dabei offenbar in der Weise, dafs es die Abspaltung der Sulfogruppe
zunächst gebildeter Sulfophtalsäure begünstigt.

Der grofse technische Wert einer billigen Phtalsäuredarstellung
darauf, dafs das Imid der Säure durch Oxydation mit Chlor in alkal
Lösung in Anthranilsäure, wie wir von Seite 827 her wissen, übergeführt
kann. Anthranilsäure ist aber das Ausgangsmaterial für die Indigos
und so kann man diesen Farbstoff aus dem in beliebigen Mengen zugä
und daher billigen Rohmaterial Naphtalin gewinnen.

Man arbeitet, wenn man vorwiegend Phtalsäure erhalten will,[1] folg
Art. 100 Teile Naphtalin werden mit 1500 Teilen Schwefelsäuremonohy
und 50 Teilen Quecksilbersulfat gemischt und erwärmt, wobei sich
Naphtalin auflöst. Diese Lösung wird nun in einem Destillationsapp

[1] *D. R.-P.* 91202.

. Bei etwa 200° ist der Beginn der Oxydation zu konstatieren, . • sind die Oxydationserscheinungen deutlich wahrnehmbar; aus ewordenen Naphtalinsulfosäurelösung entweichen schweflige Säure iure.

ich steigert man die Temperatur auf 300° und darüber und er-äfsig so lange, bis der Inhalt des Destilliergefäfses dickflüssig ›cken geworden ist. Der Quecksilbersulfat enthaltende Rückstand ılle frischen Quecksilbersulfats zu neuen Operationen benutzt enthält je nach der Trockenheit mehr oder weniger Sulfophtal-entstandene Phtalsäure, bezw. deren Anhydrid und auch ein Teil lsäuren, sowie Schwefelsäure gehen mit den entweichenden Gasen önnen in einer Vorlage aufgefangen werden. Die Phtalsäure aus dem Destillat beim Erkalten fast vollständig aus, und läfst iltrieren oder Zentrifugieren davon trennen.

arin ist die Grundlage eines wertvollen schwarzen Farbstoffes.

O OH
OH
O

itution nach ist es ein Dioxynaphtochinon und der Handelsfarb-Bisulfitverbindung dieses Körpers. Es ist schon im Jahre 1861 erhalten worden. Das Ausgangsmaterial für seine Darstellung 1,5-Dinitronaphtalin, das auf die verschiedenste Art in dieses ;eführt werden kann. Wir finden im Buche die hierzu geeignetsten :rstens die sich hier anschliefsende Oxydation mit Schwefelsäure t von Kieselgur, und zweitens die, für die Schwefelsesquioxyd ıchnitt „Reduzieren") das Oxydationsmittel ist, bei welch letzterem iteres über die chemische Seite der Reaktion mitteilen werden. bachtung, dafs poröse Körper reaktionsbefördernd wirken, worauf hnet sulfierende Wirkung (siehe dort) konzentrierter Schwefelsäure :he Körper, wie Benzol, Anilin, Naphtylamin in Gegenwart von ler von Kieselgur[2] beruht, konnte nicht voraussehen lassen, dafs ›n, wie OESINGER[3] gefunden hat, einen ganz anderen Verlauf ı man aromatische Nitrokörper, wie α-Dinitronaphtalin, ihr Hier tritt nicht Sulfierung, sondern eine äufsert glatte Oxydation t der Nitrogruppen ein, es bildet sich Naphtazarin. Wir finden bschnitt auch weitere Methoden zu dieser Darstellung aus Di-ı, die entweder in des letzteren Behandlung mit rauchender ı unter Bildung lästiger Nebenprodukte oder mit schwach rauchender : bei hoher Temperatur unter schlechter Ausbeute bestehen. Diese :hwerwiegender Natur fallen nun nach OESINGER bei Verwendung ›er, wie Kieselgur oder Tierkohle als Kontaktsubstanzen fort. chwefelsäuremonohydrat und Kieselgur oder Tierkohle auf dem

'. 71556. — [2] *D. R.-P.* 74639. — [3] *D. R.-P.* 84892.

Wasserbade tritt Reaktion ein; bisher ist folgendes Verfahren wegen Schnelligkeit, mit welcher es sich vollzieht, wohl das beste:

100 kg α-Dinitronaphtalin werden in 1000 kg Schwefelsäuremonohy verteilt und hierzu 800 kg rauchende Schwefelsäure von 25% Anhy gehalt ohne jede Vorsichtsmaſsregel zugegeben. Nach einigem Um giebt man zu dem Gemisch 50 kg gut geglühtes trockenes Kieselgur Tierkohle, läſst 2 Stunden stehen, wobei Schwefeldioxydentwickelung findet, und erhitzt auf dem Wasserbade, bis kein schwefligsaures Gas entweicht. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird sodann in 2500 L Wasser eingetragen, einige Zeit zum Sieden erhitzt, wobei sich etwa standener Naphtazarinschwefelsäureester verseift. Man läſst erkalten, und wäscht gut aus. Der Niederschlag wird zur Trennung vom Ki oder der Tierkohle in 20 kg Natronlauge von 40° B. und 500 Liter W gelöst und aus dem Filtrat durch Säuren das Naphtazarin ausgeschieden.

c) Schwefelsäure als gleichzeitiges Oxydations- und Kondensationsmittel.

Derjenige Fall, in welchem diese Doppelwirkung der Schwefelsäure meisten Interesse erregt hat, ist jener, in welchem sie dazu dient, Phenyl glykokoll in Indigo und zwar sogleich in Form des im Wasser leicht lös Indigkarmins, das ist indigdisulfosaures Natrium, überzuführen. Das Arbeiten nach diesem Verfahren erwies sich aber für die ihm anfangs zugeschrie praktische Bedeutung als zu teuer. Die allmähliche Entwickelung d interessanten Synthese ersehen wir aus folgendem:

Im Jahre 1890 wies Heumann[1] darauf hin, daſs Phenylglykokoll ein Material sei, welches durch Wasserabspaltung in Pseudoindoxyl übergeh könne

$$\frac{H}{C_6H_4.NH.CH_2.CO.OH} = H_2O + C_6H_4\Big\langle{CO \atop NH}\Big\rangle CH_2.$$

Die Durchführung der Reaktion gelang ihm durch Schmelzen von 1 T Phenylglykokoll mit 2 Teilen Ätzkali. Die Lösung der Schmelze lieferte dann unter dem oxydierenden Einfluſs der Luft Indigo.

$$2C_6H_4\Big\langle{CO \atop NH}\Big\rangle CH_2 + O_2 = C_6H_4\Big\langle{CO \atop NH}\Big\rangle C-C\Big\langle{CO \atop NH}\Big\rangle H_4C_6 + 2H_2O.$$

Fast zu gleicher Zeit gelangten Biedermann und Lepetit[2] und desgleich Lederer[3] auf demselben Wege zum gleichen Resultat. In ähnlicher We verläuft auch die allerdings sehr schlechte Ausbeuten gebende Synthese d Indigos durch Verschmelzen von Monobromacetanilid $BrH_2C.CO.HN.C_6$ mit Ätzkali nach Flimm.[4] Auch hier ist im Ausgangsmaterial die Anordnu der Atome eine solche, daſs sie die Zwischenbildung von Indoxyl verständli macht. Dagegen ergab die Benutzung anderer Kondensationsmittel für d Phenylglykokoll, wie Chlorzink oder konzentrierte Schwefelsäure negati Resultate.[5]

[1] *B.* 23. 3044. — [2] *B.* 23. 3289. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 42. 383.
[4] *B.* 23. 60. — [5] *B.* 23. 3044.

wendung von gewöhnlicher Schwefelsäure, sowie von monohydrati-
felsäure entsteht keine Spur Indigo oder in Indigo überführbarer
Anders verhält sich aber die Sache bei Verwendung anhydrid-
wefelsäure.[1] Rauchende Schwefelsäure führt das Phenylglykokoll
sten Leichtigkeit in Indigo oder vielmehr direkt in die Sulfosäure
ber.

, wie wenn Alizarin mit rauchender Schwefelsäure oxydiert wird, findet
ine Oxydation unter Entwickelung von schwefliger Säure statt,
er zugleich eine Kondensation verbunden ist. Schon beim Be-
n Phenylglykokoll mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte
ich schweflige Säure, indem die wahrscheinlich zunächst gebildete
les Indoxyls oder dessen Schwefelsäureester unter Bildung von
sulfosäure oxydiert wird.

rteilhaftesten verwendet man eine rauchende Säure von hohem
alt, weil in diesem Falle die Synthese mit besonderer Leichtigkeit
t. Wenn man z. B. das mit einem passenden Verdünnungsmittel,
s. w., fein verriebene Glykokoll in rauchende Schwefelsäure von
lridgehalt, welche die Eigenschaft besitzt, weit unter 0° abgekühlt,
Zeit flüssig zu bleiben, bei —5° einträgt, so vollzieht sich bereits
emperatur die Reaktion. Das Glykokoll geht sofort mit gelber
sung, die alsbald den intensiv blauvioletten Ton der Indigolösung
nn man zur Entfernung des überschüssigen Schwefelsäureanhydrids
säure von 66° B. verdünnt, wobei sich der Geruch nach schwefliger
kbar macht.

sten Resultate erhält man bei folgender Art des Arbeitens. 1 Teil
koll wird mit der zwanzigfachen Menge Sand fein zerrieben, und
cher Temperatur in die zwanzigfache Menge rauchender Schwefel-
30% Anhydridgehalt eingetragen und zwar derart, dafs die
des Reaktionsgemisches während des Prozefses 30° nicht wesent-
reitet. Wenn alles eingetragen ist, wird die gelbe Masse zur
des Anhydrids mit Schwefelsäure von 66° B. verdünnt, und die
g auf Eis gegossen, der Sand abfiltriert, und aus der nunmehr
ärbten Lösung das Indigkarmin durch Zusatz von Kochsalz aus-
Farbstoff scheidet sich sofort in reinem Zustande aus.

ähnlichen Kondensationen auch gewöhnliche konzentrierte Schwefel-
hbar sein kann, ergiebt sich daraus, dafs als MICHLER und
Dimethylanilin mit dem 3—4 fachen Gewicht konzentrierter
e 6 Stunden auf 180—210° erhitzten, sich unter dauerndem
von schwefliger Säure Tetramethylbenzidin gebildet hatte.

$$2 C_6H_5N(CH_3)_2 + H_2SO_4 = \begin{matrix} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{matrix} + SO_2 + 2H_2O.$$

er bei empfindlichen Körpern der Erfolg der Reaktion von der
Schwefelsäure abhängt, ersehen wir aus den Mitteilungen TÖHLS.[3]
reines Thiophen in konzentrierte Schwefelsäure ein, und giefst,

P. 63218. — [2] *B.* 14. 2162. — [3] *B.* 27. 666.

sobald sich stark schweflige Säure entwickelt, in Wasser, so erhält [...] ganz schlechter Ausbeute ein wenig Dithienyl.

$$2C_4H_4S + O = C_4H_3S—C_4H_3S + H_2O.$$

Setzt man der Schwefelsäure auch nur 5% Wasser zu, so erhält [...] gar nichts mehr von diesem. Geht man aber zu rauchender Schwef[...] über, so giebt schwach rauchende Säure die besten Ausbeuten. Dann [...] 5 g reines Thiophen in ungefähr 50 ccm in Eiswasser stehende [...] rauchende Säure eingetragen. Sobald sich schweflige Säure entwickelt, [...] auch hier in Wasser gegossen, und nachherige Wasserdampfdestillation [...] reichliches Dithienyl.

Silberacetat.

Im Silberacetat hat TAFEL[1] ein sehr brauchbares Mittel zur Überf[...] von Piperidin- und Tetrahydrochinolinderivaten in die entsprechenden [...] und Chinolinderivate aufgefunden. 2,5 g reines Piperidin wurden in [...] 10prozentiger Essigsäure gelöst und mit 30 g Silberacetat in einer [...] von Kaliglas 4 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohr[...] weicht Kohlensäure, an Stelle des Silberacetats ist ein grauer Silbernd[...] vorhanden, und die Flüssigkeit ist braun gefärbt. Sie wird filtrie[...] Silber mit wenig Wasser gewaschen, das Filtrat mit viel festem K[...] setzt und direkt destilliert. Es geht ein noch piperidinhaltiges Pyridi[...] In gleicher Weise erhielt er Conyrin aus Coniin.

Silbernitrat.

Nach BLADIN[2] wird Äthylidendicyanphenylhydrazin durch Sil[...] (Eisenchlorid) leicht in Phenylmethylcyantriazol übergeführt.

$$\begin{array}{l} C_6H_5—N—N{=}CH—CH_3 \\ \qquad\;\; | \\ \quad NC—C{=}NH \end{array} + O = \begin{array}{c} C_6H_5—N——N \\ |\qquad\quad \| \\ NC—C\qquad C—CH_3 \\ \searrow N \swarrow \end{array} + H_2O.$$

Wird es nämlich in Alkohollösung bei gewöhnlicher Tempera[...] einer Silbernitratlösung versetzt und nach dem Abfiltrieren des ausgesch[...] Silbers mit Wasser versetzt, so fällt das Phenylmethylcyantriazol aus u[...] durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol gereinigt werden.

Silberoxyd.

Nach BAMBERGER erhält man aus Nikotin Nikotyrin in allerdin[...] schlechter Ausbeute durch Oxydation mit Ferricyankalium. BLAU [...] nachdem auch ihm andere Mittel sehr schlechte Ausbeuten gaben, so [...] besseren Resultaten, dafs er je 40 g Nikotin mit dem aus 170 g [...] Silbernitrat gefällten und ausgewaschenen feuchten Silberoxyd in [...]

[1] *J. pr. Ch.* 2. 43. 250. und *B.* 24. 3067. — [2] *B.* 25. 185. — [3] *B.* 2[...]

endierte und im Wasserbad am Rückflusskühler erhitzte. Nach
ı zeigt sich Entwickelung von Kohlensäure, nach weiteren 10 bis
ist diese beendigt und auch alles Silberoxyd reduziert. Das
ırd schliefslich durch Destillation im luftverdünnten Raume rein

nehr als durch das Oxyd allein werden aber Oxydationen mit
enwart von Alkali ausgeführt.
ichtet KILIANI,[1] dafs die Einwirkung des Oxyds auf verdünntes
elbst bei mehrtägigem Erhitzen auf 60°, nur sehr gering war.
hielt er reichliche Mengen Glykolsäure, als er die Oxydation in
Lösung vornahm. Eine Lösung von 10 g Glycerin von 85 % in
Vasser wurde mit 6 g Kalkhydrat vermischt, dann das aus 60 g
bereitete Silberoxyd zugegeben und diese Mischung im Wasser-
am auf 60° erwärmt, worauf nach 4 Stunden sämtliches Oxyd
ar. Nach dem Einleiten von Kohlensäure wurde vom gefällten
bonat abfiltriert, und aus dem Filtrat von diesem krystallisierte
Eindampfen glykolsaurer Kalk. Ausbeute 4,6 g an diesem, wo-
s Verfahren ein sehr ausgiebiges für die Glykolsäuredarstellung ist.

oniakalische Silberlösungen sind bekanntlich das beste Mittel zur
 von Aldehyden, resp. zu ihrer Überführung in die entsprechenden
obei das Silber metallisch abgeschieden wird. Nach TOLLENS[2]
an eine solche Lösung am besten so: Man löst 1 Teil Silber-
10 Teilen Wasser und 1 Teil Ätznatron ebenfalls in 10 Teilen
Gleiche Gewichtsteile dieser Lösungen mischt man miteinander und
ıoniak tropfenweise, bis das Silberoxyd gelöst ist, hinzu. Die
 ist in einer Stöpselflasche im Dunkeln aufzubewahren. Man hüte
s Silberlösung, Ammoniak und Natron ad libitum anzuwenden; auch
nie eine solche Lösung verdunsten, da das sich bildende Knall-
che höchst gefährlicher Explosionen werden kann.
NHORN[3] mitteilt, haben sich der Ausarbeitung einer einigermafsen
Methode zur Überführung des Dihydrobenzaldehyds in die zu-
ure mancherlei Schwierigkeiten in den Weg gestellt, was nicht zu
ist. Galt es doch, eine Oxydationsmethode aufzufinden, bei
beiden an den Dihydrobenzaldehyd $C_6H_5.H_2.CHO$ angelagerten
atome intakt bleiben und nur die Aldehyd- in die Carboxylgruppe
werden sollte. Das Verfahren, bei dem er schliefslich stehen
das mindestens 30 % Ausbeute an Dihydrobenzoesäure $C_6H_5.H_2$.
fert, ist das folgende: 12 g Silbernitrat werden in einem Liter
assers gelöst und 20 g 25 prozentige Natronlauge hinzugegeben.
satz von ca. 52 ccm Ammoniak löst man das ausgefällte Silber-
uf einen ganz minimalen Rest auf und giebt jetzt zu dem Oxy-
isch 2 g Dihydrobenzaldehyd. Man läfst die Flüssigkeit nun
n bei gewöhnlicher Temperatur stehen, nach welcher Zeit sich ein
Silberspiegel gebildet hat, säuert alsdann mit verdünnter Schwefel-
Salzsäure an, erwärmt, läfst wieder erkalten und extrahiert jetzt
it Äther. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels hinter-

[1] 5. 185. — [2] B. 15. 1830. — [3] B. 26. 454.

bleibt die mit Ätherdämpfen etwas flüchtige Dihydrobenzoesäure als
Öl, welches bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt, der gelegentl
noch Spuren Dihydrobenzaldehyd anhaften, zu deren Entfernung man
Säure in Soda auflöst und die alkalische Flüssigkeit mit Äther extr
Säuert man hierauf an, so fällt die Dihydrobenzoesäure zum Teil in Kry
aus, die letzten Anteile werden durch Extraktion mit Äther isoliert.
sonders sei noch hervorgehoben, dafs die Ausbeuten an Dihydrosäure
sehr verschlechtern, wenn man mehr als 2 g Aldehyd in einer Operat
oxydieren versucht.

Silbersulfat.

KANN und TAFEL[1] teilen mit, dafs zur Rückverwandlung von hyd
in nicht hydrierte Indole weder Quecksilberacetat noch Silberacetat ve
bar sind. Beide Reagenzien wirken zwar sehr leicht auf Hydroindol
aber die Oxydation verläuft dabei nur zum kleinsten Teil in der gewü
Richtung. Als einzig wirklich brauchbares Mittel haben sie die Dest
des betreffenden Hydroindols mit der berechneten Menge Silbersulfat
gefunden.

Das Silbersulfat zersetzt sich dabei nach der Gleichung:

$$Ag_2SO_4 = Ag_2 + SO_2 + O_2,$$

sodafs also auf 2 Mol. der Base nur 1 Mol. Silbersulfat notwendig i
Oxydation von Dihydromethylketol $C_9H_{11}N$ wurden 5 g der Base mi
Silbersulfat und so viel trockenem Kieselgur (ca. 2 g) verrieben, da
pulverige Masse entstand. Diese wurde in einem Fraktionskölbche
freier Flamme erhitzt, wobei unter ziemlich heftiger Reaktion neben
liger Säure und Wasser ein rasch krystallinisch erstarrendes Öl de
während Silber neben teerigen Substanzen zurückblieb. Dieses Öl
sich sodann als Methylketol C_9H_9N. Die Ausbeute bei diesem Ve
pflegt 50 % zu betragen.

Silbersuperoxyd.

Silbersuperoxyd[2] mag ebenfalls ein brauchbares Oxydationsmitt
Man erhält es durch Einwirkung von Ozon auf feuchtes Silberoxyd o
elektrochemischem Wege aus Silbernitrat, wobei es sich in der Salpet
zu einer tiefbraunen Flüssigkeit löst, die sehr energisch oxydierend w

Stickstofftetroxyd.

Nach COHEN[3] lassen sich aromatische Aldehyde aus den entspre
Alkoholen mittels Stickstofftetroxyds gewinnen. Letzteres kann ga
flüssig oder in Chloroform gelöst zur Anwendung kommen. Zur Dar
z. B. von o-Nitrobenzaldehyd wird 1 Mol. Stickstofftetroxyd in de
10fachen Menge Chloroform gelöst und die Lösung mit 1 Mol. o-Nitr

---

[1] *B.* 27. 826. — [2] *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 12. 180.
[3] *Franz. Brev.* 268902.

mischt, worauf sich die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur

diese Oxydation auch bei anderen Alkoholen so leicht vor sich
ıier angegeben ist so wird sie sicher viel Anwendung finden, denn
;keit der Ausführung würde sie alle übrigen für den Zweck be-
ethoden übertreffen. Dafs der speziell genannte Aldehyd Aus-
ial für die französische Indigosynthese, ist bereits öfters erwähnt.

Sulfomonopersäure.

ahre 1898[1] gab die Badische Anilin- und Sodafabrik bekannt,
aus Persulfaten ein Oxydationsmittel herzustellen vermag, welches
tlich von allen bis dahin bekannt gewordenen Mitteln dadurch
let, dafs es imstande ist, die Amidogruppe primärer aromatischer
cht wie das Persulfat durch Hydroxyl zu ersetzen, sondern direkt
uppe und weiter zur Nitrogruppe zu oxydieren. So entsteht mit
us Anilin in wässeriger, kalter und neutraler Lösung fast momentan
trosobenzol. Dieses neue Oxydationsmittel ist also ein Umwand-
; der in den Persulfaten enthaltenen Überschwefelsäure.
ıem Resultate führte die Beobachtung, dafs beim Versuch, aus
die darin enthaltene Säure durch eine stärkere Mineralsäure, wie
ler Salpetersäure, in Freiheit zu setzen, bei gewissen Konzen-
r Mineralsäure eine bis dahin nicht beobachtete Umwandlung

und Zusammensetzung der sich hierbei bildenden Substanz ist
mit Sicherheit festgestellt, heifst es weiter. Von der in den Per-
thaltenen Säure unterscheidet sie sich aufser durch die höchst
ische Nitrosobenzolreaktion auch durch eine relativ gröfsere Be-
in saurer und geringere Beständigkeit in neutraler oder alkalischer
ırch ihre Unfähigkeit, ein schwer lösliches Kaliumsalz zu bilden,
ihr die charakteristische Reaktion der Persulfate fehlt, nämlich in
ösung aus Anilin ein orangebraunes unlösliches Oxydationsprodukt
ı, dessen gelbe salzsaure Lösung beim Erhitzen in ein bleibendes
schlägt. Im übrigen teilt sie mit den Persulfaten die leichte Zer-
, namentlich in der Wärme, und die gewöhnlichen Oxydations-
Freimachen von Chlor, Brom, Jod aus den entsprechenden Haloid-
. w.
die Darstellung des neuen Oxydationsmittels aus den Persulfaten
ı bedient man sich hierzu wohl am besten der Schwefelsäure. Je
Menge und Konzentration und der Zeitdauer der Einwirkung ver-
Darstellung mehr oder minder schnell und vollständig. Wendet
hnliche konzentrierte Schwefelsäure in solcher Menge an, dafs das
sich vollständig darin löst, so ist die Umwandlung schon binnen
[inuten nahezu vollständig, während sie bei Anwendung einer Säure
spez. Gew. etwa 3 Stunden erfordert und mit einer Säure von
Gew. selbst nach 24 Stunden noch sehr unvollständig ist. Die
ıg von verdünnter Säure empfiehlt sich indessen nicht wegen der

[1] R.-P. 105857.

mit der Verzögerung der Reaktion stets verbundenen allmählich
Zersetzung, die sich durch die fortschreitende Bildung von W
oxyd kennzeichnet.

Man trägt deshalb in 20 Gewichtsteile gewöhnlicher
Schwefelsäure 18 Gewichtsteile gepulvertes Kaliumpersulfat nach
unter Umrühren und Vermeidung einer Temperaturerhöhung im
Stunde ein. Die Mischung wird erforderlichenfalls noch weiter
eine herausgenommene Probe nach dem Verdünnen mit Eiswasser
tralisieren mit Natriumkarbonat beim Vermischen mit wässeriger
aufser dem sofort sich bildenden und durch Aufkochen leicht
tigenden Nitrosobenzol keine erhebliche Menge des von etwa
ändertem Persulfat herrührenden orangebraunen Oxydationsprodukt
giebt. Handelt es sich um eine Verwendung dieses so entstandenen
Oxydationsmittels in neutraler Lösung, wie z. B. zum Zweck der
von Nitrosobenzol aus Anilin, so wird die resultierende Mischung
100 Teilen Eiswasser gelöst und mit gepulvertem Natriumkarbonat
vor oder nach dem Zusatz der zu oxydierenden Substanz neutralisiert.
Überschufs von Alkali bewirkt eine überaus schnelle Zersetzung.

Fernere Angaben über das neue Oxydationsmittel finden sich
zwei weiteren Patenten,[1] in derem zweiten mitgeteilt wird, dafs
sich auch bei der Elektrolyse von Schwefelsäure bildet, wenn man
bestimmt vorgeschriebener Weise ausführt.

Die Aufklärung der Konstitution des geheimnisvollen Oxydations
brachten die glänzenden Untersuchungen von BAEYER und VILLIGER
wir bereits beim Kaliumpersulfat erwähnt haben.

Die neue Säure hat die Formel $SO_2<^{OH}_{O-OH}$, ist also ein Sup
wie das Wasserstoffsuperoxyd HO—OH ein solches ist. BAEYER
VILLIGER haben in ihrer Arbeit auch die Nomenklatur der Superoxyd
gelegt, und dieser zufolge heifst das Wasserstoffsuperoxyd jetzt Hydrop
und die neue Säure Sulfomonopersäure. Im Verlaufe der Arbeit
dafs sie bei der weiteren Beschäftigung mit dem „CAROschen Reagens
funden haben, dafs das wirksame Prinzip desselben nichts anderes
eine Verbindung von Schwefelsäure mit Wasserstoffsuperoxyd, da
ähnlich wirkende Flüssigkeit erhält, wenn man konzentrierte Schwefelsäure
einer wässerigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd giefst, oder in
Natrium- oder Bariumsuperoxyd einträgt.

Die Darstellung des Reagens kann daher auch so erfolgen, dafs
stoffsuperoxyd, etwa 5 % H_2O_2 enthaltend, unter guter Kühlung
fünffachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure versetzt wird. Es
dies Verhältnis der Bildung des ersten Hydrates der Schwefelsäure,
That verhält sich dieses Gemisch auch ähnlich, wie das flüssige Reagens
dem wir beim Kaliumpersulfat hörten, d. h. wie ein Gemisch von
persulfat und Schwefelsäure mit einem Molekül Wasser.

Mit Wasser verdünnt, fällt das neue Reagens aus Jodkalium
sofort Jod als schwarzes Pulver, vorausgesetzt, dafs genügend viel
vorhanden ist, während ein Gemisch von Wasserstoffsuperoxyd mit

[1] *D. R.-P.* 110249 u. 110575. — [2] *B.* 33. 2480.

dies nie thut. Verdünnt und mit Soda nahezu neutralisiert, gens mit Anilinwasser Nitrosobenzol.

e der Sulfomonopersäure haben sie nun Superoxyde aller Art ermocht. Und weiter gelang es ihnen mit Wasserstoffsuperoxyd dort) zum Diäthylperoxyd zu kommen.

stellung von Acetonsuperoxyd werden 3 ccm gewöhnliches medizistoffsuperoxyd unter Eiskühlung tropfenweise mit 10 ccm konzenefelsäure versetzt. 1 ccm dieser Mischung, mit Eis abgekühlt, satz eines Tropfens Aceton sofort einen krystallinischen Niedercetonsuperoxyd. Gegenwart von Alkohol verlangsamt die Reaktion, ie aber nicht. Dieses Acetonsuperoxyd ist von dem, welches IN mittels Wasserstoffsuperoxyd (siehe dort) und Salzsäure erverschieden.[1] Auf dem gleichen Wege haben sie auch Diäthyllketon u. s. w. in ihre Superoxyde übergeführt. Im allgemeinen aus Ketonen 3 Klassen von Substanzen, einfache Superoxyde, e Superoxyde und Laktone.

tlich des Verhaltens von Aldehyden fanden sie,[2] dafs sich diese dem uperoxyd und der Sulfomonopersäure gegenüber ähnlich wie Ketone Wasserstoffsuperoxyd zeigt, was schon bekannt war, keine besondere ldehyde zu oxydieren, Sulfomonopersäure giebt mit Aldehyden en) je nach den Bedingungen Superoxyde oder Oxydationsprodukte. xyde des Acetaldehyds erhält man, wenn man 1 g reines zehn-Wasserstoffsuperoxyd mit 2 g Schwefelsäurehydrat mischt und g Acetaldehyd zusetzt. Beim Stehen in der Kälte scheidet sich lige Verbindung ab; erwärmt man jetzt, bis sich reichlich Dämpfe d entwickeln und kühlt dann rasch mit Eis, so verwandelt sich eine Krystallmasse, welche sehr flüchtig ist, unter 100° schmilzt Schlagen oder Erhitzen sehr heftig explodiert. Wahrscheinlich ist ubstanz ein Diacetaldehydperoxydhydrat, die Krystalle ein Diacetroxyd.

Dibenzaldiperoxyd kommt man, wenn man 50 g Wasserstoffsuper-2,6 % mit 50 g Alkohol und 200 g Schwefelsäurehydrat mischt Kühlung mit Eiswasser 7,5 g Benzaldehyd mit einem Male zu-Flüssigkeit trübt sich beim Umschütteln milchig, wird aber nach

$$H_5-CHO + 2H_2O_2 = C_6H_5-CH<{O-O \atop O-O}>CH-C_6H_5 + 2H_2O$$

eidung eines Krystallpulvers wieder klar. Die Substanz wurde Abfiltrieren durch mehrmaliges Waschen mit Alkohol und Fällen ormlösung mit Methylalkohol gereinigt. Die Ausbeute betrug ngewendeten Benzaldehyds. Die Substanz ist in warmem Chloroester, Eisessig u. s. w. ziemlich leicht löslich und scheidet sich ten in Prismen oder Nadeln ab. In Alkohol und Ligroïn sehr as leichter in Äther löslich, dagegen unlöslich in Wasser.

hatte früher durch Zusammenbringen von Benzaldehyd mit reinem

ι. 859. — [2] *B.* 33. 2481.

298. 292.

Wasserstoffsuperoxyd eine Substanz dargestellt, die sich aus aldehyd und 1 Mol. Hydroperoxyd bildet,

$$2\,C_6H_5-CHO + H_2O_2 = C_6H_5-CH\genfrac{<}{}{0pt}{}{O}{OH}\;\genfrac{}{>}{0pt}{}{O}{HO}CH-C_6$$

der jetzt der Name Dibenzalperoxydhydrat zukommt.

Wasserstoffsuperoxyd.

Wasserstoffsuperoxyd ist von Baeyer und Villiger Hy nannt worden, wie wir von den vorangehenden Mitteilungen monopersäure wissen. Schon dort wurde erwähnt, daſs viele Su mit dieser Säure auch mit Hydroperoxyd allein zu erhalten wir hier zuerst zwei Beispiele für seine Oxydationswirkung auf die sich in Gegenwart von Alkali vollzieht.

Zur Darstellung von Diäthylperoxyd $C_4H_{10}O_2$ wurden sulfat[1] mit 250 g Hydroperoxyd von etwa 12 Gewichtsp Maschine geschüttelt und portionenweise 360 g 50prozentige gesetzt, mit der Vorsicht, daſs die Temperatur 20° nicht i sich bei dem Schütteln Sauerstoff entwickelt, bedient man si einer seitlich tubulierten Flasche, die in dem nach oben ge ein weites Glasrohr trägt. Die Operation ist beendigt, Hydroperoxyd mehr nachweisen läſst, was nach 11 Stunden Das Produkt wurde darauf unter Kühlung mit verdünnter schwach angesäuert und der fraktionierten Destillation unterw 55—75° übergehende Fraktion enthält das Diäthylperoxyd und dem Siedepunkt des Wassers geht Alkohol, etwas unze sulfat und Äthylhydroperoxyd zugleich mit Wasserdämpfen

Die zwischen 55 und 75° siedende Fraktion wurde d Waschen mit Wasser und Natronlauge von Alkohol und Ä befreit und mit Kaliumkarbonat getrocknet. Die 32,5 g be keit wurde darauf einer mehrmaligen Fraktionierung unter gingen bei 63—64° unter 710 mm Druck über. Der Vo bis 63° über und enthielt wahrscheinlich Spuren von Ät bei 64—67°. Da beide Portionen, deren Gewicht nahez ganz gleich verhielten, ist anzunehmen, daſs sie im wes Diäthylperoxyd bestehen, sodaſs die Ausbeute ungefähr beträgt.

Pechmann und Vanino[2] haben zur Darstellung vo 100 ccm käuflicher, ca. 10prozentiger Wasserstoffsup Kühlung so lange mit der nötigen Menge Natronlauge geschüttelt, bis sich der entstehende farblose krystallinisch mehr vermehrte und der Geruch nach Benzoylchlorid ver Superoxyd wurde aus kochendem Alkohol unter Zusat umkrystallisiert. Farblose Prismen, Schmp. 103,5°. A der Theorie. Ebenso verhält sich Phtalylchlorid.

[1] *B.* 33. 3388. — [2] *B.* 27. 1511.

serstoffsuperoxyd ist auch sonst ein sehr brauchbares Oxydations-
m sich viele Oxydationen quantitativ durchführen lassen. Wie
elsäure von gewisser Konzentration gelöst zur Entstehung der
äure führt, haben wir bei dieser kennen gelernt. Wenn sich
xydierende Stoffe nicht mit ihm mischen lassen, kann man nur
ng eines geeigneten Lösungsmittels Erfolge erwarten, was also
dem allgemein giltigen Gesetz entspricht (siehe Seite 135).
ie Einwirkung begünstigende Überträger erweisen sich Platin-
d Eisensalze. Einen etwaigen Überschufs an Wasserstoffsuper-
man wohl am besten durch Zugabe von frisch gefälltem Mangan-
lrat.
eits in der Einleitung dieses Abschnittes erwähnte Oxydation der
lbrenztraubensäure hat REISSERT[1] so ausgeführt, dafs er die
20fachen Menge verdünnter Natronlauge löste, und so lange
peroxyd in kleinen Portionen zusetzte, bis die rote Lösung ent-
Der Verlauf der Reaktion entspricht der Gleichung

$$
\begin{smallmatrix}H_2\text{—CO—COOH}\\ O_2\end{smallmatrix} + H_2O_2 = C_6H_5<\begin{smallmatrix}CH_2\text{—COOH}\\ NO_2\end{smallmatrix} + CO_2 + H_2O.
$$

ier die Ketongruppe aus der längeren Seitenkette einfach durch
n in Form von CO_2 herausgenommen und die Reste der Kette
nder, eine gewifs merkwürdige Oxydationswirkung, zumal sie
erläuft. Säuert man nämlich an, und äthert aus, so erhält man
eorie an Nitrophenylessigsäure.

merkwürdig kann die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf
völlig hydrierte Körper verlaufen, wobei die zugesetzte Menge
Einflufs ist. Als WOLFFENSTEIN[2] Piperidin mit der doppelten
entigen Wasserstoffsuperoxyds versetzte, nahm das Gemenge erst
n stark saure Reaktion an und verlor den Piperidingeruch völlig.
tung des Reaktionsgemisches ergab die Bildung von Glutarsäure
id.

CH_2 / CH_2, CH_2 / NH	CH_2 / H_2C, CH_2 / HOOC, COOH	CH_2 / H_2C, CH_2 / OC, CO / NH
Piperidin	Glutarsäure	Glutarimid

lung der Glutarsäure aus dem Piperidin dokumentiert sich durch
gung des Piperidinringes, der Losreifsung des Stickstoffs in der
Ammoniak und der Überführung zweier CH_2-Gruppen in die
pen, als eine ziemlich energische Reaktion und daher strebte er
lierung der wahrscheinlich intermediär entstandenen Reaktions-

em Zwecke wurde Piperidin mit einer Menge Wasserstoffsuper-

1048. — [2] *B.* 25. 2777.

oxyd versetzt, die nur genügte, ein Atom Sauerstoff in das [illegible]
einzuführen. Nach 24stündiger Einwirkung war die sogar [illegible]
entwickelung begleitete Reaktion zu Ende und das Wasser[illegible]
verbraucht. Der Geruch nach Piperidin war fast verschwunden; [illegible]
der Lösung indessen noch schwach basisch. Das so erhaltene [illegible]
produkt zeigte nun die überraschende Eigenschaft stark reduzierend [illegible]
doppelt überraschend, da weder das Piperidin diese Eigenschaft [illegible]
durch das zugesetzte oxydierende Wasserstoffsuperoxyd aus dem [illegible]
nur durch einen tiefergehenden Eingriff eine Verbindung mit [illegible]
schaft entstanden sein konnte. Die reduzierende Verbindung [illegible]
mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie wurde vom mitübergegangenen [illegible]
getrennt, dafs die salzsauren Salze in absolut alkoholischer [illegible]
Platinchlorid versetzt wurden, welches nur das Piperidinchlor[illegible]
Die weitere Untersuchung lehrte dann, dafs der Ring aufgespalten [illegible]
dem Piperidin Amidovaleraldehyd erhalten worden war.

CH_2; H_2C, CH_2; H_2C, CH_2; NH (Ring) — Piperidin

CH_2; H_2C, CH_2; H_2C, CHO; NH_2 oder $CH_2<^{NH_2}_{CH_2}-CH_2-CH_2-C$[illegible] — Amidovaleraldehyd

Ausbeute an Aldehyd etwa 40 %.

Als er das Coniin $C_8H_{17}N$, welches Propylpiperidin ist,

CH_2; H_2C, CH_2; H_2C, $CH-C_3H_7$; NH (Ring)

in gleicher Weise mit 1 Atom Sauerstoff behandeln wollte, war die [illegible]
ganz ungenügend, weil das Coniin in der Wasserstoffsuperoxydlös[illegible]
löslich ist.[1] Er suchte deshalb nach einem Lösungsmittel für Coniin [illegible]
dünnter Wasserstoffsuperoxydlösung, welches aufserdem gegen die Ox[illegible]
wirkung der letzteren beständig sein mufste. Allen diesen An[illegible]
entsprach das Aceton, welches nur von starkem Wasserstoffsuper[illegible]
gegriffen wird.

Es wurden z. B. 30,5 g Coniin in 405 Wasser und 270 g A[illegible]
löst und mit 305 g 3prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung [illegible]
erhält so eine klare Lösung, in der das Wasserstoffsuperoxyd mit [illegible]
prozentiger Stärke zur Wirkung kommt. Dieses obige Mengenverhält[illegible]
auch bei der ferneren Verarbeitung von ca. 150 g Coniin auf den [illegible]
aldehyd beibehalten. Nach ca. 8 Tagen, besonders bei Zusatz [illegible]
Platinschwamm, war das Wasserstoffsuperoxyd verbraucht und der

[1] *B.* 28. 1459.

fast ganz verschwunden. Auch hier hatte sich nunmehr, und Ausbeute von 16 %, der α-Propyl-δ-amidovaleraldehyd gebildet

$$\begin{matrix}C_3H_7\\H_2N\end{matrix}>CH-CH_2-CH_2-CH_2-CHO.$$

chlufs an den Platinschwamm wollen wir das Eisen als Übern lernen.

r Bromoxydation her ist uns bekannt, dafs RUFF[1] glukonsaures els Brom und Bleikarbonat zu Arabinose oxydierte. Er konnte den olg auch mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisenacetat als Überträger Dazu verwendete er statt Brom und Bleikarbonat auf 30 g glukonum 270 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung von 1,19 % Sauerstoff-6 g, 5 % Eisen enthaltende basische Ferriacetatlösung. Liefs er ionsgemisch 3 Tage bei ca. 38° stehen, so fiel der gröfste Teil von selbst aus, und man hat vor der weiteren Verarbeitung der nötig, durch frisch bereitetes Mangansuperoxydhydrat den Über-Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören, was in wenigen Stunden geum die Lösung sofort, wie nach der Bromoxydation, weiter verkönnen. Die Ausbeute betrug bei dieser Art der Oxydation s Arabinoseoxim.

nche Körperklassen wirkt es in typischer Weise ein. So folgt aus ichungen RADZISZEWSKIS,[2] dafs die Nitrile von ihm in Amide ckelung molekularen Sauerstoffs

$$CH_3CN + 2H_2O_2 = CH_3.CONH_2 + O_2 + H_2O$$

erden. Die Einwirkung erfolgt hier besonders leicht in alkalischer bei einer Temperatur von etwa 40°. Wenn man z. B. zu Wasserd Benzonitril und etwas Kalilauge fügt, so verwandelt sich bei ütteln nach einigen Minuten die ganze Masse des Nitrils quantizamid. Selbst Cyangas geht durch 3prozentige Wasserstoffsuperınd Zufügen eines Tropfens Kalilauge quantitativ in Oxamid über.

$$\begin{matrix}CN\\|\\CN\end{matrix} + 2H_2O_2 = \begin{matrix}CO-NH_2\\|\\CO-NH_2\end{matrix} + O_2.$$

H[3] erhielt beim Behandeln von Nitrosoresorcin mit Wasserstoffınd Kalilauge Nitroresorcin.

R hat mit Wasserstoffsuperoxyd Phenylthioharnstoff folgenderliert: 5 g dieses Materials wurden in kochendem 50prozentigem öst, einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und dann 40 prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung in mehreren Portionen alldie Flüssigkeit eingetragen. Die Lösung trübt sich durch ausı Schwefel, von welchem abfiltriert wird. Das noch warme Filtrat kali neutralisiert, worauf sich quantitativ das Dianilidodiazothiol

1574. — [2] *B.* 18. 355. — [3] *M. Ch.* 8. 426.

$$C_6H_5NH.C(=N\,H).SH\;HS.C(=N\,H).NHC_6H_5 + 2H_2O_2 = C_6H_5NH.C(=N-)-S-C(=N).NHC_6H_5 + 4H_2O$$

In Rücksicht auf die grofse Schwierigkeit, Benzol direkt zu Phenol zu oxydieren, ist von theoretischem Interesse, dafs LEEDS[1] Benzol durch 60stündiges Kochen mit 1,2prozentigem Wasserstoffsuperoxyd teilweise in Phenol überführte

$$C_6H_6 + H_2O_2 = C_6H_5OH + H_2O.$$

(Bei der Gelegenheit sei auf die erstaunliche oxydierende Kraft des Tierkörpers hingewiesen, der diese im Laboratorium kaum durchführbare Oxydation mit Leichtigkeit leistet. Den ersten direkten Übergang von Benzol in Phenol haben nämlich SCHULTZEN und NAUNYN[2] bei Fütterung von Hunden mit Benzol beobachtet, indem sie nach dessen Eingabe aus dem Harn dieser Tiere Phenol abzuscheiden vermochten.)

Zinkpermanganat.

GUARESCHI[3] hat 150 g Thioaldehyd in Portionen von 25—50 g in 400 ccm Wasser suspendiert und mit 450 g Zinkpermanganat in 6 l Wasser oxydiert. Die komplizierten Resultate wichen von den mit Kaliumpermanganat erhaltenen ab.

Wie wir sehen, haben aufser Kaliumpermanganat bisher also auch Baryumpermanganat und Zinkpermanganat Verwendung gefunden. Vielleicht ist ein weiteres Studium der Permanganate als Oxydationsmittel nicht unlohnend. Wie Natriumpyrochromat dem Kaliumpyrochromat, Silicowolframsäure der Phosphorwolframsäure vorzuziehen ist, mögen auch in manchen Fällen andere Salze der Übermangansäure Vorzüge von ihrem Kaliumsalz haben.

Zinnchlorid.

Das Zinnchlorid haben POIRRIER und CHAPPAT[4] zur Oxydation des Methylanilins verwendet. Sie gaben zu 1 Teil desselben allmählich 6 Teile einer konzentrierten Lösung des letzteren und erhitzten so lange, bis die Masse dick wurde. Das Zinn fällten sie durch Alkali, und der Farbstoff wurde durch Aussalzen abgeschieden.

Im vorangehenden finden wir die Darstellung folgender Oxydationsprodukte beschrieben.

Acenaphtylen aus Acenaphten . . . .
Acetaldehyd aus Äthyläther . . . .
„ „ *Äthylamin* . . . .
Acetanthranilsäure aus Acettoluid . . . .

---

[1] *B.* 14. 977.
[2] *Reicherts und Dubois-Reymonds Archiv* 1870, 406, und *P. Ar.* 12. 294.
[3] *Ann.* 222. 305. — [4] *Franz. Brev.* 71970.

Seite

. 821
s Aceton 931
Kresol 838
than 884
Merkaptan 914
hinazolin aus Äthylthiotetrahydrochinazolin 904
hylsulfoxyd 908
n 831
äure 806
. 883
l 878
gen Benzolkohlenwasserstoffen 795. 813. 837
oluolen 814
aus Dinitroanthrachinon 920
. 806
säure 861
Benzol 821
Glykol, Rohrzucker 810
Methan 883
aus Weinsäure 811
aus Nitrosomethylamidobenzol 840
ure aus Benzylen-ψ-thioharnstoff 935
midobenzolsulfosäure 821
aus Succinimid 888
Pikolinsäureamid 827
aus Piperidin 934
egen Oxydationsmittel 797
ethylkresol 814
. 877
Oxanthranol 844
Dioxybenzoesäure 917
Oxychrysazin 817
Phtalimid 827. 888
nthrachinon 921
onsäure 824. 935
us Azoxybenzaldehyd 874
onitril 935
eidung des 793
Benzylchlorid 805
Dibenzylanilin 837
Toluol 813. 837. 883
s aus Benzaldehydhydrazon 904
furoin 877
nzol 821
eptanaphtenkarbonsäure 826
exahydromellithsäure 826
s Trithioameisensäurephenylester 866
Benzil 805
aus Thioxanthon 874
aus Benzoylchlorid 932. 804
nzylchlorid 827
henylessigsäure 827
aus Propylbenzol 838
n aus Tetrabromanthracen 875
iolalsäure 856
aus Bromphenylhydroxylamin 841
ntsäure 886
erylalkohol 896
Chinolylakrylsäure 862
izarin 919
nthrachinonkarbonsäure 920

Chinizarin aus Oxyanthrachinon
Chinizarinkarbonsäure aus Anthrachinonkarbonsäure
Chinolin aus Tetrahydrochinolin
Chinolinkarbonsäure aus Dichinolylin
Chinolylglycerinsäure aus Chinolylakrylsäure
Chinon aus Anilin
Chinondioxim aus Hydrochinon
Chitaminsäure aus Glukosamin
Chloranil aus Phenylendiamin
Chlorbenzoesäure aus Chlortoluol
Chlornitrobenzoesäure aus Chlornitrotoluol
Cholin, Verhalten gegen Oxydationsmittel
Ciliansäure aus Cholalsäure
Cinchotenin aus Cinchonin
Conyrin aus Coniin
Cyansaures Kalium aus Cyankalium
Cymol aus Menthen
„ „ *Menthol*
„ „ *Terpen*
Dehydrocholsäure aus Cholalsäure
Dextronsäure aus Stärke
Diacetaldehyddiperoxyd aus Acetaldehyd
Diäthyldibenzyldiamidotriphenylkarbinoldisulfosäure aus Diäthyldibenzyldiamido-triphenylmethandisulfosäure
Diäthylperoxyd aus Diäthylsulfat
Diamidoanthrarufin aus Diamidoanthrachinon
Dianilidodiazothiol aus Phenylthioharnstoff
Dibenzaldiperoxyd aus Benzaldehyd
Dibromanthranilsäure aus Nitrotoluol und Brom
Dibromfluorenketon aus Dibromfluoren
Dihydrobenzoesäure aus Dihydrobenzaldehyd
Dihydronaphtinolin aus Tetrahydronaphtinolin
Diiminoresorcin aus Diaminoresorcin
Dinaphtochinonoxyd aus Naphtochinon
Dinaphtole aus Naphtolen
Dinitrodibenzyldisulfosäure aus nitrotoluolsulfosaurem Natrium
Dinitrodiphenol aus Nitrophenol
Dinitrophtalsäure aus Dinitrotoluylsäure
„ „ *Dinitroxylol*
„ „ *Tetranitronaphtalin*
Dinitroresorcin aus Dinitrosoresorcin
Dinitrosochinon aus Chinondioxim
Dinitrostilbendisulfosäure aus Nitrotoluolsulfosäure
Diphenol aus Phenol
Diphenylchinoxalin aus Diphenyldihydrochinoxalin
Diphenyldiacetylen aus Phenylacetylen
Disazofarbstoffe aus Azofarbstoffen
Dithienyl aus Thiophen
Dithiodilaktylsäure aus Thiomilchsäure
Dithymol aus Thymol
Essigsäure aus Äthan
Farbstoffe aus Diaminen
„ „ *Leukobasen*
Fluorenon aus Fluoren
Formaldehyd aus Methylalkohol
„ „ *Methan*
Fuchsin aus Anilin und Toluidin
„ „ „ „ *Nitrodiamidotriphenylmethan*
„ „ *Leukanilin*
„ „ *Methylalkohol und Toluidin*
„ „ *Methylschwefelsäure und Toluidin*

Seite

us Gallussäure 886
aus Glukose 824
„ *Stärkezucker* 824
„ *Traubenzucker* 828
aus Piperidin 933
„ „ 933
hyd aus Glycerin 882
re aus Glycerin 909
s Glycerin 823
, Glycerinblei 824
aus Glycerin 927
aus Lävulose 903
us Harnsäure 883
re aus Opiansäure 806
chinon aus Anthrachryson 918
chinon aus Alizarin 919
„ *Anthrachinon* 853
„ *Anthrachryson* 816. 853. 918
„ *Dinitroanthrachinon* 919
„ *Dioxybenzoesäure* 917. 918
„ *Oxybenzoesäure* 918
dehyd aus Homosaligenin 835
dehyd aus Propylbenzol 838
carbonsäure aus Salicylsäure 871
henylglykokoll 924
äureester aus Indoxylsäureester 839
ndigo 900
e aus Cholalsäure 856
yd aus Isobutylalkohol 873
re aus Isobarbitursäure 822
ol aus Methylphenylnitrosamin 850
rhalten gegen Oxydationsmittel 797
yd aus Metaxylol 795
e aus Metaxylol 835
säure aus Jodbenzoesäure 866
talsäure aus Jodterephtalsäure 908
ure aus Kamphernatrium 886
säure aus Kampher 907
lfonessigsäure aus Sulfhydantoin 846
l aus Hydrazobenzil 904
bonsäureester aus Dihydrokollidinkarbonsäureester 913
ldehyd aus dioxysebacinsaurem Barium 807
yd, Abscheidung des 793
ure aus Milchzucker 823
rbonsäure aus Hydrokollidindikarbonsäureester 913
ure aus Myricylalkohol 896
Menthol 873
aus Methan 884
us Acetamid 827
idon aus Pyridinjodmethyhat 850
nkarbonsäure aus Dimethylchinolin 833
nkarbonsäure aus Dimethylfurazan 868
us Dihydromethylketol 928
ochinolin aus Nitroisochinolinjodmethylat 922
akridiniumoxydhydrat aus Methylhydrophenylakridin 913
propionsäure aus Butyltoluol 907
isatinsäure aus Methylindol 822
ol aus Phenylmethylpyrazol 868
carbaminsäure aus Propylen-ψ-thioharnstoff 822
Oxydation und Bestimmung der 811
us Propylalkohol 878

Myristicinaldehyd aus Myristicin
Naphtalinsulfosäuren aus Naphtalinsulfiden
Naphtalintetrasulfosäure aus Naphtylamintrisulfosäure
Naphtalsäure aus Acenaphten
Naphtazarin aus Dinitronaphtalin
Naphtochinonsulfosäure aus Amidonaphtolsulfosäure
„ „ *Naphtohydrochinonsulfosäure*
Nikotyrin aus Nikotin
Nitranilin aus Diazobenzollösung
Nitrobenzaldehyd aus Dinitrodibenzylsulfanilsäure
„ „ *Essigsäurenitrobenzylester*
„ „ *Nitrobenzylalkohol*
„ „ *Nitrosomethyl-o-nitrobenzol*
„ „ *Nitrotoluol* 814.
„ „ *Nitrozimtsäure*
Nitrobenzaldehydsulfosäure aus Dinitrodistilbendisulfosäure
Nitrobenzoesäure aus Nitrotoluol 794.
Nitrobenzylalkohol aus Nitrobenzylacetat
Nitrobromphenylglycidsäure aus Nitrobromphenylmilchsäuremethylketon
Nitrochinizarin aus Dinitroanthrachinon
Nitrochinon aus Nitrobenzol
Nitrohippursäure aus Glykokoll und Nitrobenzoylchlorid
Nitronaphtol aus Nitrosonaphtol
Nitrooxybenzoesäure aus Nitrooxyzimtsäure
Nitrophenylbrenztraubensäure, Verhalten gegen Oxydationsmittel
Nitrophenylessigsäure aus Nitrophenylbrenztraubensäure
Nitrosobenzol aus Anilin
Nitrothymol aus Nitrosothymol
Nitrozimtsäure aus Nitrobenzylidenaceton
Norpinaldehyd aus Oxypinsäure
Oktonitril aus Nonoxylsäure
Opiansäure aus Hydrastin
„ „ *Narkotin*
Oxamid aus Cyan
Oxybenzaldehyd aus paratoluidinsulfosaurem Natrium
Oxydimethylharnsäure aus Theobromin
Oxymenthylsäure aus Menthon
Oxyphenylpropionsäurelakton aus Zimtsäure
Oxywrightin aus Wrightin
Ozobenzol aus Benzol
Parafuchsin aus Paraleukanilin
Pentaoxyanthrachinondisulfosäure aus Tetraoxyanthrachinondisulfosäure
Pentose aus Hexose 824.
Pentosazon aus glukonsaurem Calcium
Phenol aus Benzol 847.
Phenylacetaldehyd aus Phenylchlormilchsäure
Phenylazokarbonamid aus Phenylsemikarbazid
Phenylbenzoinäthyläther aus Triphenylvinylalkohol
Phenylglycerinsäure aus Zimtsäure
Phenylglycinkarbonsäure aus Acettolylglycin
„ „ *Nitrosotolylglycin*
Phenylmethylcyantriazol aus Äthylidencyanphenylhydrazin
Phenylpyrazolin aus Phenylpyrazolidin
Phtalonsäure aus Naphtalin 852.
Phtalsäure aus Benzol
Phtalsäure aus Naphtalin 792. 852.
„ „ *Toluylsäure*
Phtalylsuperoxyd aus Phtalylchlorid
Pikrinsäure aus Phenol
„ „ *Trinitrobenzol*
Pimelinsäure aus Menthon

Seite
...eraldehyd aus Coniin 935
Alizarin 910
aus Pyrogallol 849. 913
...karbonsäure aus Dichinolylin 834
...iperidin 899. 914. 926
... Nitrosoresorcin und Resorcin 812
, Abscheidung des 793
...esäure aus Toluolsulfamid 853
...us Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfon 890
...e aus Naphtalin 922
...yd aus Dichlorparaxylol 805
... aus Tetrahydroterephtalsäure 826
„ Xylilenalkohol 863
...azon aus Diäthylhydrazin 904
...phtalsäure aus Tetrabromxylol 867
...on aus Phenylendiamin 845
...nzidin aus Dimethylanilin 925
...nzolkarbonsäure aus Pentamethylbenzol 906
...achinon aus Alizarin 916
„ Anthragallol 816. 911
...achinondisulfosäure aus Diamidosulfoanthraflavinsäure 809. 842
...hyd aus Thiotolen 838
...n aus Tetramethyldiamidodiphenylthienylmethan 830
...tolylimid aus Ditolyltolylendiamin 877
...inbenzoesäure aus Toluolsulfamid 853
...d aus Xylol 837
aus Tetrahydrotoluylsäure 826
...säure aus Chloral 912
...oesäure aus Trinitrotoluol 910
...ylnatriumsuperoxyd aus Pikrylchlorid 896
...cin aus Dinitrosoresorcin 913
...drocymol aus Terpineol 871
...aphtazoniumhydroxyd aus Triphenyläthohydronaphtochinoxalin . . 842
...oliumchlorid aus Formazylbenzol 799
...ure aus Lävulose 903
Isoeugenol 901
Acetylkresol 838
...lten der, gegen Oxydationsmittel 835
Abscheidung des 793
aus Zimtalkohol 882
...s Benzylidenaceton 823

Reduzieren.

Als reduzierende Mittel sind etwa folgende verwendet worden:

Alkoholische Kalilauge, Aluminium, Ameisensäure, Ammoniumsulfid, Ar[illegible] Säure.
Blei.
Chromoxydul.
Eisen, Eisenacetat, Eisensulfat, Eisenoxalatkalium.
Formaldehyd.
Hydroxylamin.
Jodphosphor, Jodwasserstoffsäure.
Kupfer.
Lävulinsäure.
Magnesium.
Natrium, Natriumamalgam, Natriumbisulfit, Natriumhydrosulfit, Natri[illegible] methylat, Natriumsulfid.
Palladiumwasserstoff, Phenylhydrazin, Phosphor, Phosphorige Säure, Phos[illegible] pentasulfid, Phosphortrisulfid.
Schwefel, Schwefelsesquioxyd, Schwefelwasserstoff, Schweflige Säure.
Traubenzucker.
Zink, Zinkamalgam, Zinkstaub, Zinn, Zinnchlorür.

Auch hinsichtlich der Reduktion gilt die schon bei der Oxydation [illegible] machte Bemerkung, dafs ihr Ersatz durch geeignete Umsetzungen in man[illegible] Fällen zu besseren Resultaten führen kann, als die beste Methode i[illegible] Ausführung.

Alkoholische Kalilauge.

Die Wirkung der Alkohole als Reduktionsmittel beruht auf ihrem [illegible] gang in den zugehörigen Aldehyd, wodurch 2 Wasserstoffatome dispo[illegible] werden. Die Wirkungsweise des Äthylalkohols wird danach durch folg[illegible] Gleichung versinnbildlicht.

$$CH_3-CH_2.OH = CH_3-CHO + H_2 \overline{-}.$$

Reine Alkohole wirken nur bei sehr hoher Temperatur in diesem S[illegible] praktisch brauchbare Reduktionsmittel sind sie erst in Gegenwart von [illegible] lauge (weit weniger gut Natronlauge, siehe weiterhin).

ırke methyl- oder äthylalkoholische Kalilauge erhält man am urch Vermischen höchst konzentrierter wässeriger Lauge mit

ie Reduktionswirkungen der Alkohole an sich sind wir durch richtet.

man 1 g Benzophenon mit 5 ccm absolutem Alkohol 6 Stunden eschmolzenen Rohr auf mindestens 300—320° und destilliert nach aktion den Alkohol ab, so lassen sich im Destillat grofse Mengen ehyd nachweisen, während der Rückstand sich als Benzhydrol

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!CO + H_2 = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!CH.OH$$

elches schon nach einmaligem Umkrystallisieren rein ist. Auf e Weise läfst sich das Diphenylenketon in Fluorenalkohol über-

r Einwirkung von Amylalkohol auf Benzophenon unter den gleichen n konnte in den Teilen des Destillats, welche bei 90—100° über- eraldehyd mit aller Schärfe nachgewiesen werden, während Methyl- diese Weise keinen Formaldehyd lieferte.

dehyd wird unter diesen Bedingungen nicht zu Benzylalkohol Ebenso entsteht beim Erhitzen des Alkohols für sich auf 340° yd.

ethode könnte also in Ausnahmefällen als Mittel für die Über- es Ketons in den zugehörigen Alkohol in Betracht kommen.

de Bruyn[3] hat festgestellt (siehe Seite 146), dafs methyl- Lösungen von Natriummethylat sich monatelang in Gefäfsen mit unverändert halten, sich auch an der Luft nicht färben, während sche Lösungen sich bald an der Luft dunkel färben, und hat s daran nachgewiesen, dafs das entsprechende bei der Reduktion Nitrokörper durch Alkoholate zu beobachten ist, wie wir im hen.

hat Nitrobenzol durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zuerst nzol

$$C_6H_5NO_2 + C_6H_5NO_2 + H_6 = C_6H_5N\!-\!N C_6H_5 \,(\text{N–O–N}) + 3\,H_2O$$

Später hat Michler[4] gezeigt, dafs man beim Erhitzen von nzol mit äthylalkoholischem Natron nur harzartige Produkte erhält, ch Klinger und Pitschke[5] methylalkoholiches Natron denselben der erwarteten Weise in Dinitroazoxybenzol umwandelt,

. 1476. — [2] *B.* 26. 269. — [3] *J. pr. Ch.* 1. 36. 93. — [4] *B.* 7. 423.
. 5251.

$$NO_2C_6H_4NO_2 + NO_2C_6H_4NO_2 + H_6 = NO_2C_6H_4N - N(O)C_6H_4NO_2 + 3H_2O$$

aber erst nach 48 stündigem Kochen. Dadurch, dafs LOBRY die Art d
wirkens des Äthylats alsdann etwas modifizierte, um der Umsetzung in hö
Produkte vorzubeugen, konnte er nun an dem m-Dinitrobenzol in eklat
Weise die Verschiedenheit im Reduktionsvermögen der beiden Alkohole zeig
hat nämlich den Nitrokörper nicht mit äthylalkoholischem Natron gekocht,
zu seiner auf 55° erwärmten alkoholischen Lösung, welche 100 g auf 1
Alkohol von 96 % enthielt, eine sehr konzentrierte, wässerige Lösu
40 g Ätznatron von 55° gefügt und den Kolben sich selbst überlass
Temperatur steigt erst ein wenig, dann fällt sie in 20 Minuten bis 54
bleibt diese Temperatur während ungefähr einer Stunde bestehen, ein
Beweis, dafs eine Reaktion stattfindet.

Das Reaktionsprodukt ist ziemlich reines Dinitroazoxybenzol. Un
gleichen Umständen wirkt nun methylalkoholisches Natron nicht in s
Weise ein; solches ist begreiflich gegenüber der Wahrnehmung von I
und PITSCHKE, dafs man 48 Stunden kochen mufs, ehe die Redukti
ständig ist. Von WILLGERODT war schon vorher darauf hingewiesen
dafs methylalkoholisches Kali auf p-Chlor- und -Bromnitrobenzol
stark reduzierend einwirkt als äthylalkoholisches Kali. Auch Lobr
diese Verschiedenheit im Verhalten der zwei Alkohole öfters in jene
beobachtet, wo durch direkte Substitution die Oxymethyl- und Oxyäth
in Nitrokörper eingeführt worden ist. Da nun Lösungen von Kali in A
stärker reduzieren als solche von Natron, so ist es einleuchtend, dal
man in die Nitrogruppe enthaltende Körper Oxyalkyl durch Substitu
zuführen wünscht, d. h. also, wenn man derartige Körper esterifizie
man sich vorzugsweise des methylalkoholischen Natrons bedienen mufs;
es sich jedoch anderseits darum, die Nitrogruppe zu reduzieren, so i
gezeigt, äthylalkoholisches Kali zu verwenden.

Erhitzt man nach BERTHELOT[1] Japankampfer $C_{10}H_{16}O$ (einen
kampfer) mit alkoholischer Kalilauge auf 180°, so geht er in Borne
$C_{10}H_{17}.OH$ den zugehörigen Alkohol über. (Doch erreicht man diese B
weit bequemer durch Natrium[2] in alkoholischer Lösung.)

Alkoholische Kalilauge dient fast nur zur Gewinnung von Azox
aus Nitroverbindungen. Sie ist aber durchaus nicht etwa das einzig
bare Mittel, wie wir bei der arsenigen Säure sehen werden.

Die praktische Ausführung der schon erwähnten Reduktion de
benzols gestaltet sich etwa folgender Art.

Man löst 1 Teil Nitrobenzol in 5—6 Teilen starkem Alkohol,
mit 1 Teil festem Ätznatron und kocht schliefslich einige Zeit.
destilliert man den Alkohol ab, bis die hinterbleibende Flüssigkeit

[1] *Ann. Ch. Ph.* 356. 78. — [2] *Ann.* 230. 225.

ten trennt. Die obere braune Schicht wird so lange mit Wasser bis sie krystallinisch erstarrt, und aus ihr erhält man durch Um- quantitativ reines Azoxybenzol. Die Ausbeute[1] kann bis 40% zol betragen.

und SCHACHTBECK[2] verwendeten Methylalkohol. Zur Darstellung toluols wurden von ihnen 10 g Metanitrotoluol mit einer Lösung natron in 90 g Methylalkohol ungefähr 6 Stunden lang auf dem m Rückflufskühler erhitzt. Der Alkohol ward sodann abdestilliert lertes Nitrotuluol mit Wasserdampf übergetrieben. Das hinter- wurde darauf mit Äther ausgeschüttelt, und dessen Rückstand dem Verdunsten krystallinisch.

triummethylat ist ein besonderer Abschnitt gewidmet, siehe des- rt.

Aluminium und Aluminiumamalgam.

im ist von CURTIUS und JAY[3] versuchsweise an Stelle von Zink rden, ohne dafs sich ein besonderer Vorzug desselben gezeigt hätte. iders liegen jedoch die Verhältnisse hinsichtlich des Aluminium- Die Kenntnis dieses Reduktionsmittels, welches in elegantester lroxylaminabkömmlingen aus Nitroverbindungen und zu sekundären is Ketonen führt, verdanken wir WISLICENUS und KAUFMANN.[4] iben schon COHEN und ORMANDY[5] 6 Jahre vor ihnen in einer eitschrift bekannt gegeben, dafs, wenn man Quecksilber mit ocht, keine Reaktion eintritt; dafs dagegen durch Einbringen des ie Lösung eines Quecksilbersalzes eine sehr rasche Oberflächen- orgerufen wird. In wenigen Sekunden bedeckt sich nach ihren die Oberfläche des Metalls mit einer anhaftenden Schicht metal- ksilbers und dieses amalgamierte Aluminium bildet ein elektro- ir, welches Wasser bei gewöhnlicher Temperatur rasch zersetzt. geben sie an, dafs das Amalgam sich als energisches Reduktions- ganische Substanzen verwenden läfst. Es reduziert nach ihnen mit grofser Heftigkeit zu Anilin. Es verwandelt Säurechloride omatische) in Öle, welche einen süfsen Geruch und hohe Siede- zen. Aus diesen, durch einen Prioritätsstreit hervorgerufenen Mit- ht wohl nur das eine hervor, dafs sie nicht gewufst haben, welch neues Reduktionsmittel sie in Händen hatten.

ENUS und KAUFMANN kamen bei ihrer Absicht, das Bedürfnis praktikablen völlig neutralen Reduktionsmittel und -Verfahren it allgemeiner Anwendbarkeit zu befriedigen, zu der berechtigten ifs das jetzt leicht zugängliche Aluminium die günstigsten stöchio- ind chemischen Eigenschaften für diesen Zweck besitzt, zumal es erührung mit Quecksilber die Fähigkeit gewinnt, sich energisch ach dem Schema

$$Al + 3HOH = Al(OH)_3 + 3H$$

[1] . 328. — [2] *B.* 22. 835. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 39. 27.
[4] 23. — [5] *B.* 28. 1505.

Diese merkwürdige Veränderung der chemischen Eigenschaften des miniums durch die Berührung mit Quecksilber ist schon vor langer obachtet, und dann bis in die neueste Zeit hinein öfters wieder worden, wie aus der von ihnen in zeitlicher Reihenfolge zusammenge Litteratur ersichtlich ist.

Mehr und mehr macht sich, wie WISLICENUS[1] in einer ausführ Mitteilung über das Verfahren hervorhebt, das Bedürfnis nach einem Reduktionsmittel geltend. Reduktionsmittel, welche nascenten Wasserst wirksames Agens zu liefern haben, bedingen mehr oder minder die oder Alkalität der Reaktionsflüssigkeit. Wo dieses keine Nachteile geradezu Vorteile bringt, wird man die altbewährten Mittel beibehalten jedoch die kleinen Unvollkommenheiten der Methoden oft sehr Wege zu wertvollen Substanzen und Reaktionen verschliefsen können, wir z. B. daraus, dafs erst im Jahre 1894 BAMBERGER durch Kochen Nitrobenzol mit Zinkstaub (siehe bei diesem) und Wasser, also durch Reduktion, das Phenylhydroxylamin erhielt.

Es sei dem Verfasser gestattet, darauf hinzuweisen, dafs noch im Jahre 1891 MEYER[2] von der Möglichkeit der Gewinnung von Phenylhydroxylamin nicht zeugt war, denn, nachdem ihm damals die Darstellung von Methylhydroxylamin methan gelungen war, sagt er: Schliefslich sei der auffallenden Thatsache dafs die aromatischen Nitrokörper, wenigstens soweit die bisherigen Beobach reichen, keine analogen intermediären Reduktionsprodukte liefern. Ein hydroxylamin, dessen Bildung aus Nitrobenzol wir erwarten durften, ist noch unbekannt. Sollte darin die Andeutung einer verschiedenen Struktur in den körpern der aliphatischen und der Benzolreihe liegen? Bestimmt ausgeschl eine solche wohl nicht, allein es würde nicht gerechtfertigt sein, aus den vorlieg Beobachtungen derartige Schlüsse zu ziehen. Zeigen doch auch das Anilin und Methylamin gegenüber salpetriger Säure und anderen Reagentien ähnliche Versch heiten, welche nicht durch eine andersartige Struktur der stickstoffhaltigen erklärt werden können.

Man hat nun nach WISLICENUS schon der kleinen Unbequemlich wegen, welche die Alkalität oder Acidität der Reaktionsflüssigkeit Bildung von Salzen oder Doppelsalzen z. B. bei der Reduktion von Nitrob zu Anilin u. s. w. veranlafst, neutralen Lösungen möglichst nahe zu gesucht, und z. B. im Grofsbetriebe Nitrobenzol durch Eisenfeile (siehe und wenig Essigsäure zu Anilin reduziert und das Anilin direkt als Base gewonnen. Wo jedoch möglichste Neutralität eine Grundbedingung Gelingens ist, hat man sich auch noch anders zu helfen gesucht. Doch man dabei zumeist nicht über die Abschwächung der Acidität oder Alk hinausgekommen.

Eine Abschwächung der Acidität ist nach WISLICENUS z. B. Zugabe von Natriumacetat zu stark sauren Reduktionsflüssigkeiten zu erreich wodurch an Stelle der freien Mineralsäure die Essigsäure tritt; in solch Fällen könnte man doch aber wohl auch direkt mit Essigsäure arbeiten.

Weiter lassen sich mit Natriumamalgam (siehe bei diesem) ähnl Wirkungen wie mit neutralen Reduktionsmitteln erzielen, wenn durch dauernden Säurezuflufs die Reaktionsflüssigkeit stets schwach sauer annähernd neutral gehalten wird, wozu auch das Einleiten von Kohlens sehr geeignet sein kann. Das hierbei auftretende Natriumbikarbonat ist

[1] *J. pr. Ch.* 2. 54. 18—65. — [2] *B.* 24. 3534.

keine ganz indifferente Substanz. Solche Verfahren schliefsen alle störenden Nebenwirkungen aus. Dieses macht sich bei mpfindlichen Substanzen, wie sie bei physiologischen Prozessen nd auch z. B. bei leicht verseifbaren Estern, Säureamiden, Säure- d unzähligen anderen geltend. Brauchbare neutrale Reduktions- wie WISLICENUS hervorhebt, alle diejenigen Substanzen, die leicht sind und neutrale Oxydationsprodukte geben. Dazu haben mit lge z. B. Zinkstaub und Wasser gedient. Dabei hängt aber vieles eschaffenheit des Zinkstaubs ab. Roher Zinkstaub, der nur zu Zink besteht, ist geeigneter als reiner. Je reineres Zink, um so aktion. Deshalb sind einige Zusätze empfohlen worden, siehe hin in diesem Abschnitte WOHLS Reduktionsverfahren mit

lich der Herstellung des aktivierten Aluminiums[1] empfahl WIS- ; Zeitlang (siehe auch Seite 112) so zu verfahren, dafs man von uminiumspänen oder reinem Aluminiumgries ausgeht. Dieser m besten noch mittels eines Siebsatzes in mehrere Körnungen ge- eineren Körnungen sind die brauchbareren. Die grobe Körnung iumblechstücke verwendet man nur, wenn es sich um Mäfsigung bei Gegenwart von wenig Wasser zu heftig verlaufenden Reaktion e Reaktionsintensität richtet sich nämlich wesentlich nach der Zer- ler zu reduzierenden Substanz.

luminiumgries wird mit 10 prozentiger Natronlauge angeätzt, Anätzung schnell und absichtlich ungleichmäfsig erfolgt, bis die ntwickelung heftig zu werden beginnt. Darauf wird die Natron- nal mit Wasser weggespült, und nun zu dem noch mit Wasser luminium eine kleine Menge 1 prozentiger Sublimatlösung gegeben. ilberlösung soll nur einige Sekunden einwirken. Darauf wird auftretende schwarze Schlamm mehrmals mit Wasser weggespült, ie ganze Operation wiederholt, dann mit Alkohol und Äther ab- enn nicht gleich die Reduktion bei Gegenwart von viel Wasser oll. Das Wasser haftet äufserst fest an der präparierten Substanz, nach dem Abspülen mit Alkohol und Äther beginnt selbst unter eine so heftige Wasserstoff- und Wärmeentwickelung, dafs der in wallendes Sieden gerät. Im wasserfreien Zustande aber läfst sie Petroläther einige Zeit aktiv erhalten.

r hat er sich folgendem einfacheren Verfahren zugewandt. Absolut- ie Quecksilberchloridlösung greift das Aluminium viel heftiger als an, und so kann man mit ihr auch nicht angeätztes Aluminium vor- tivieren. Auch hier arbeitet man mit einer stark verdünnten Lösung, so erhält, dafs man eine durch Schütteln von gepulvertem Queck- id mit dem Alkohol bereitete Lösung auf das 10 fache verdünnt, it den Aluminiumgries übergiefst. Nach einigen Sekunden spült Alkohol und Äther ab. Dieses so erhaltene wasserfreie Präparat orteil für wasserempfindliche Substanzen, z. B. leicht verseifbare Ester, nden. Es mufs jedoch das entstandene Aluminiumchlorid voll- weggespült sein, denn dieses wirkt stark verseifend und auch

[1] ... Ch. 2. 54. 54.

allgemein destruktiv. Soll auch der Alkohol ausgeschlossen sein, s ätherische Quecksilberchloridlösung gleiche Dienste. Diese kann etwa zentrierter angewendet werden, wobei bemerkt sei, dafs Äther viel Quecksi chlorid löst. Bei der Verwendung entspricht hier die Reaktionsenergi Wasserzugabe.

In Gegenwart leicht reduzierbarer Substanzen, wie der Nitrokörpe die Umsetzung in der Reduktionsflüssigkeit so heftig, dafs man Vor mafsregeln ergreifen mufs, um das Verschleudern von Flüssigkeit zu verhi Läfst man die Reduktion von Nitrobenzol in wässerig-alkoholischer L ohne Rücksicht auf Temperaturerhöhung schnell und stürmisch verlauf gewinnt man in kurzer Zeit eine alkoholische Lösung von Anilin. E bei rücksichtslosem Verfahren in Alkohol. Die gegen Säure und A empfindlichen Zwischenprodukte dieser Reduktion lassen sich aber fassen. Wie die Reduktion der Nitroverbindungen in alkalischer L leicht zu Azoxy- und Azoverbindungen bezw. Hydrazokörpern, die Red in saurer Lösung aber nur zu Aminen führt, so liefert das Arbeit neutraler Lösung unter gewissen Bedingungen vorwiegend Hydroxylamin Bei höherer Temperatur und langsamen Verlauf geht die Reduktion alle weiter bis zu den Aminen. Es scheint jedoch, dafs Temperatur und Int der Reaktion weniger Einflufs besitzen als die Dauer.

Man gewinnt β-Phenylhydroxylamin, wenn man 1 Teil Nitrobe ca. 10 Teilen gewöhnlichem Alkohol löst und bei ca. 40—50° mittels amalgamiertem Aluminium reduziert. Nach dem Absaugen vom Hy und Verdampfen des Alkohols verbleibt ein Öl, welches nach einigem an der Luft in flacher Schale erstarrt und aus Phenylhydroxylamin i Ausbeute von ca. 38 % besteht. Das nebenher gebildete Anilin gröfstenteils im Aluminiumhydroxyd zurückgehalten zu werden. glatter vollzieht sich die Reaktion unter folgenden Bedingungen in wobei sie innerhalb weniger Minuten bei lebhaftem Sieden des Äth laufen mufs. Es darf weder viel Alkohol noch viel Wasser zugeg weil dieses die Anilinbildung befördert.

Wenn man Nitrobenzol in mindestens der zehnfachen Menge lichen Äthers löst, dazu dem Gewichte nach etwas weniger als Nitrob Aluminiumamalgam und ebensoviel Wasser giebt, so wird die Rea heftig, dafs der Äther verschleudert wird. Dagegen vollzieht sich die in gewünschter Weise und ohne Bildung von Nebenprodukten, wenn Wasser nicht auf einmal, sondern in 3 Portionen in einem geräumi Rückflufskühler versehenen Kolben, unter Eiskühlung von aufsen, wobei man den Äther energisch sieden aber nicht allzu kräftig s läfst. Die Temperatur des siedenden Äthers scheint gerade die ric sein. Die Ausbeute steigt auf 85—90 % der Theorie.

Ganz wie Alkohol den letzten Rest seines Wassers, giebt al wasserhaltiger Äther den seinigen an das Amalgam ab.

Da die Wasserzersetzung somit auch in fast absolutem Alko Äther erhalten bleibt, ist, wie wir im vorangehenden sahen, eine elegante neutrale Reduktionsmethode in alkoholischer und ätherische gegeben. Wo irgend möglich, löst man somit die zu reduzierende Su Äther, sonst in Alkohol, oder eventuell auch wässerigem Alkohol oder se Wasser, giebt überschüssiges Amalgam hinein und läfst in den ersteren

Temperatur unter Umrühren Wasser nach Bedarf zutropfen.
ıerische oder alkoholische Lösung des Reduktionsproduktes läſst
ı dem ausgeschiedenen Aluminiumhydroxyd, welches nur selten
Teil der organischen Substanz zurückhält, abfiltrieren oder ab-
ıtverständlich läſst sich das ganze Verfahren auch auf andere
ganische Lösungsmittel oder Gemische von solchen übertragen.
ınigstens, die Wasser auch nur in geringstem Grade lösen,
asserstoff nicht einfach in molekularem Zustand durchstreichen.
nehr auch in ihnen seinen status nascens in der Reduktions-

fung des allgemeinen Wertes dieses Verfahrens wurden noch
ın Substanzen vorgenommen, deren Reduktion WISLICENUS nach
inkstaubverfahren trotz mannigfacher Bemühungen nicht hatte
en.

itroacetophenon reagiert vielleicht ein bischen weniger lebhaft.
ı bei rücksichtsloser Reduktion in siedendem Äther auch völlig
droxylaminkörper übergeführt. Während der Reaktion schlägt
ein bronceroter Überzug auf dem Aluminium nieder, der aber
nd bald verschwindet. Aus dem abgesaugten Äther erhielt er
elbliches Öl, das schwach den reinen Hydroxylamingeruch und
ırende Kraft besitzt.

$$O_2-\overset{C_6H_4}{\underset{CH_3}{}}{>}CO + 6H = HO.HN-\overset{C_6H_4}{\underset{CH_3}{}}{>}CH.OH + H_2O.$$

wahrscheinlich sowohl die Nitro- als auch die Ketongruppe redu-
von vornherein völlig trockene Öl spaltelt beim Erhitzen gegen
lebhaft auch nach dem Entfernen der Flamme Wasser ab, ob
lar oder extramolekular, muſs eine eingehendere Prüfung ergeben.
ıduktion von Oxalessigester zu Äpfelsäureäthylester war früher
ENUS[1] mittels Natriumamalgam mit einer Ausbeute von ca. 50 % worden.

$$\begin{array}{l} CO-COO.C_2H_5 \\ | \\ CH_2-COO.C_2H_5 \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} CH.OH-COO.C_2H_5 \\ | \\ CH_2-\!\!-\!\!-COO.C_2H_5 \end{array}.$$

gegen alkalische oder saure Agentien so empfindlichen Substanzen, wie
Ester sind, gelingt die Operation aber nur bei ganz sorgfältigem
. Sehr einfach erreicht man jedoch eine weit bessere Ausbeute, wenn
ıalessigester in 5—10 Teilen gewöhnlichen Äthers gelöst mit Alu-
ımalgam behandelt, bis nach Zusatz von etwas Alkohol und Wasser
Probe die für das Ausgangsmaterial charakteristische Reaktion mit
lorid nicht mehr eintritt. Der Äther hinterläſst dann 70—80 % bei
55° siedendem Äpfelsäureester.

r Reduktion eines Ketons zum Alkohol diente es auch HARRIES und
BACH,[2] die mit ihm Mesityloxyd mit besserem Erfolge als mit Na-
ıalgam reduzierten.

$$\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{}}{>}C{=}CH-CO-CH_3 + H_2 = \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{}}{>}C-CH-CH.OH-CH_3.$$

[1] B. 25. 2448. — [2] B. 29. 387.

Aluminiumamalgam ist sonach nach WISLICENUS (aufser zur Konde
gut und bequem zur Reduktion in neutraler Lösung für alle empfindl
Substanzen, welche selbst neutralen Charakters sind, zu verwenden. So
es brauchbar, um von Nitrokörpern zu Hydroxylaminderivaten wie zu Ami
zu kommen, ebenso zur Reduktion der Ketone im allgemeinen, der Ke
säureester ohne Verseifung, der Diketone, der Säureamide bezw. -Anilide,
Herausnahme von Halogen aus empfindlichen Verbindungen, zur Hydri
der Azogruppe. Dagegen hydriert es nicht aromatische Kerne, oder D
bindungen in geraden Kohlenstoffketten. Auch Versuche, Nitrile zu redu
fielen negativ aus.

Ameisensäure.

Die reduzierende Wirkung der Ameisensäure H—COOH erklärt
aus ihrem Bestreben in $H_2O + CO_2$ überzugehen.[1] Am bekanntesten
ihre Verwendung zur Reduktion von Säuren zum zugehörigen Aldehyd.
werden bekanntlich beide Säuren in Form ihrer Calciumsalze gemischt
trocken destilliert,

$$\begin{matrix} CH_3-COO \\ CH_3-COO \end{matrix}>Ca + \begin{matrix} H-COO \\ H-COO \end{matrix}>Ca = 2\,CH_3-CHO + 2\,CaCO_3,$$

siehe bei der trocknen Destillation Seite 44.

Eine von ihr veranlafste Reduktion unter besonderen Verhältnissen
obachtete WALLACH.[2] Behandelt man nämlich Pinoldibromid mit Ammon
formiat, so erhält man schon bei einer Temperatur von 100° Cymol.
Reaktion verläuft jedenfalls im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{16}OBr_2 + H-COOH = C_{10}H_{14} + 2\,HBr + CO_2 + H_2O.$$

Ammoniumsulfid siehe Schwefelwasserstoff.

Arsenige Säure.

Die arsenige Säure ist nur in Form ihrer Alkalisalze als Redukti
mittel verwendbar. Sie soll besonders für die Darstellung von Azoxykör
geeignet und der alkoholischen Kalilauge überlegen sein.

Nach WÖHLER soll sich zwar bei der Einwirkung von arsenig
Salzen auf Nitrobenzol Anilin bilden, und auch WILLIAMS[3] giebt an, daß
als er Nitrobenzol einige Zeit mit einer Lösung von arseniger Säure in K
lauge digeriert hatte, aus der Flüssigkeit Anilin durch Destillation gewin
konnte, doch ist das Hauptprodukt der Reaktion, wie LOESNER[4] gefund
hat, immer Azoxybenzol. In fast quantitativer Menge erhält man die A
verbindungen, wenn man auf das entsprechende Nitroderivat die berech
Menge des Reduktionsmittels anwendet, wie es durch folgende Gleichung
ausgedrückt wird, wonach zugleich das Arsen aus dem dreiwertigen in den
fünfwertigen Zustand übergeht.

---

[1] *Ann.* 97. 369. — [2] *Ann.* 268. 224. — [3] *Ann.* 102. 127.
[4] *D. R.-P.* 77563.

$$O_2 + 3\left(As\begin{matrix}ONa\\ONa\\ONa\end{matrix}\right) = RN\overset{O}{\frown}NR + 3\left(O-As\begin{matrix}ONa\\ONa\\ONa\end{matrix}\right)$$

$$O_2 + 3\left(As\begin{matrix}ONa\\ONa\\OH\end{matrix}\right) = RN\overset{O}{\frown}NR + 3\left(O-As\begin{matrix}ONa\\ONa\\OH\end{matrix}\right).$$

iung bedeutet R irgend ein aromatisches Radikal. Die glatt beim Nitrobenzol, der m- und p-Nitrobenzoesäure, ge-t bei orthosubstitutierten Körpern, wie o-Nitrotoluol u. s. w. werden 50 g Nitrobenzol mit 60 g arseniger Säure, 75 g 102 g Ätzkali) und ca. 600 ccm Wasser 6—10 Stunden um Sieden erhitzt. Das gebildete Azoxybenzol wird ab-h Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Oder 27 g ures Natrium oder Kalium werden mit 18 g arseniger ron oder der entsprechenden Menge Ätzkali und 300 ccm nden zum Sieden erhitzt. Darauf wird das Arsen mittels enge Chlorbarium oder Chlorcalcium als arsensaures Salz zur Trockne gedampft, und das Natrium- oder Kaliumsalz xybenzoldisulfosäure durch Umkrystallisieren gereinigt.

g von Azoxybenzol beschreibt er[1] in der wissenschaftlichen Art:

zol (2 Mol.), 30 g arsenige Säure (1 Mol.), 40 g Ätznatron Wasser entsprechend der Gleichung

$$\ldots + 3\,AsO_3Na_3 = C_6H_5.N\underset{O}{\smile}N.C_6H_5 + 3\,AsO(ONa)_3$$

iit Rückflufskühler und kleinem Rührer versehenen Kolben Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene oder im Scheidetrichter von der Lösung des arsensauren mit Wasser gewaschen, mit Salzsäure oder Schwefelsäure uren Reaktion versetzt und mit Wasserdämpfen destilliert. unverändertes Nitrobenzol über, dann Azoxybenzol, welches st. Azobenzol bildet sich nur spurenweise. Nimmt man Mol. Ätznatron, arbeitet also mit arsenigsaurem Salz von $As\begin{matrix}(ONa)_2\\OH\end{matrix}$, so geht die Reaktion etwas langsamer vor sich, ebenfalls Azoxybenzol und fast kein Anilin. Ausbeute orie.

r auf diesem Wege m- und p-Nitrobenzoesäure, sowie iure glatt zu Azoxysäuren reduziert. Aus p-Nitrotoluol ch p-Toluidin. Beim Nitrophenol und Nitronaphtalin konnte Produkt isoliert werden.

$$\ldots Na + 6H = C_6H_3\begin{matrix}N\\SO_3Na\\SO_3Na\end{matrix}\overset{O}{\frown}\begin{matrix}N\\NaO_3S\\NaO_3S\end{matrix}H_3C_6 + 3H_2O.$$

[1] ...O. 564.

Orthoverbindungen werden von der arsenigen Säure nach diesem fahren so wenig angegriffen, daſs man es geradezu zur Reingewinnung benutzen kann, denn wie Loesner[1] weiter mitteilt, kommt man z. B. reinem Orthonitrotoluol folgender Art.

50 g Nitrotoluol, wie es durch Nitrieren des Toluols erhalten wird, mit 50 g arseniger Säure, 65 g Ätznatron und ca. 250 ccm Wasser im D gefäſs während 8—24 Stunden auf 130—150° erhitzt. Das Reaktions wird von der Lösung des arsensauren Natriums abgehoben und die ge Amidoverbindungen werden mittels Salzsäure entfernt. Das restierende enthält o-Nitrotoluol, m- und p-Azoxytoluol. Man trennt das Nitrotoluol d Destillation mittels Wasserdampf von den Azoxykörpern.

Eine stark alkalische Lösung von arsenigsaurem Kali kann auch Herausnahme von Brom aus aliphatischen bromierten Nitrokörpern ermöglichen, ohne daſs die Nitrogruppen angegriffen werden. So fand Duden,[2] daſs zum Kaliumdinitromethan $CH(NO_2)_2K$ in einer Ausbeute von 70—80% Theorie kommt, wenn man 2 Teile Dibromdinitromethan (dargestellt d Destillation von Tribromanilin mit konzentrierter Salpetersäure[3] und d zweimalige Destillation mit Wasserdampf gereinigt) in kleinen Portionen einer kalt gehaltenen Lösung von 3 Teilen arseniger Säure und 6 T Ätzkali in 6—8 Teilen Wasser zufügt. Unter starker Erwärmung löst das Öl, während sich das Kaliumsalz des Monobromdinitromethans am B des Gefäſses als gelbe Krystallmasse ausscheidet. Gleichzeitig beginnt die Reduktionswirkung der arsenigen Säure und die Bildung des viel gefärbten Kaliumdinitromethans. Ist alles Dibromdinitromethan eingetragen, läſst man unter häufigem Umschütteln einige Stunden in der Kälte stehen erwärmt schliesslich kurz am Rückfluſskühler. Unter lebhafter Erwärmung vollzieht sich die Reduktion, die ausgeschiedenen Kaliumsalze gehen in Lösung und der stechende Geruch des Dibromdinitromethans verschwindet, während gleichzeitig Ammoniak entweicht. Nach dem Abkühlen fällt das Kalium dinitromethan als hellgelbes Krystallpulver aus.

Blei.

Die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Hydrazoverbindungen in alkalischer Lösung behufs Gewinnung von Benzidinen

$$\begin{matrix} C_6H_5—NO_2 & C_6H_5—NH & C_6H_4—NH_2 \\ & | & | \\ C_6H_5—NO_2 & C_6H_5—NH & C_6H_4—NH_2 \\ \text{Nitrobenzol} & \text{Hydrazobenzol} & \text{Benzidin} \end{matrix}$$

erfordert in der Technik die Verwendung des verhältnismäſsig teuren Zinkstaubes, der verloren geht. Ersatz durch Eisen oder einfache Regeneration des Zinkstaubes ist nicht gelungen.

Wohl[4] hat nun gefunden, das fein verteiltes Blei in alkalischer Lösung auf Nitroverbindungen wie Zinkstaub wirkt, wenn auch etwas träger. Bei Verwendung des Bleies statt Zink ist unter sonst gleichen Umständen längere Erhitzungsdauer oder stärkeres Alkali erforderlich. Die Einwirkung läſst sich

[1] *D. R.-P.* 78002. — [2] *B.* 26. 3004. — [3] *B.* 15. 471. — [4] *D. R.-P.* 8112

rch den Zusatz gewisser Salze erleichtern und beschleunigen,
urch den Zusatz geringer Mengen essigsauren Natriums. Ferner
irkung des feinverteilten Bleies erleichtert durch Verreiben
lem halben Gewicht Sand. Dadurch wird das weiche Material
en Oberfläche verteilt und verhindert, daſs schwammförmige
chen Bleies vom Rührwerk zu kompakten Klumpen zusammen-
1. Im übrigen kann die Reduktion wie bei der Verwendung
mit oder ohne Alkoholzusatz erfolgen. Letzterer ist auch hier
ch, wenn durch ein kräftiges Rührwerk genügende Mischung
rzielt wird.
endung des Bleies hat den wesentlichen technischen Vorteil,
aus salzsaurer Lösung (bezw. als festes Chlorid) durch Eisen
mm gefällt und so fast kostenlos in unmittelbar verwendbarer
vonnen werden kann.
itzt hierzu 600 kg Chlorblei, oder die äquivalente Menge ge-
it und Kochsalz, mit 250 kg Sand, 400 Liter Wasser und
he Salzsäure, gemischt mit 120 kg Eisen, z. B. fein gemahlenen
ıge unter Durchrühren, bis die Lösung mit verdünnter Schwefel-
llung von Bleisulfat mehr giebt. Der Rückstand wird durch
Eisenlauge von dieser getrennt, und mit Wasser gewaschen.
ı mit 300 Litern Wasser, 25 kg Ätznatron, 5 kg essigsaurem
00 kg Nitrobenzol durchgerührt und unter dauerndem Rühren
n mit Rückfluſskühlung erhitzt. Ohne Zusatz des essigsauren
wa die Hälfte mehr an Zeit nötig.
ınung von der alkalischen Lauge, wird der feste Rückstand,
von Hydrazobenzol mit Bleioxyd und Sand, in ca. 700 Liter
ılzsäure kalt eingetragen, wodurch die Umlagerung des Hydrazo-
nzidin erzielt wird. Hierauf läſst man die alkalische Lauge
n und giebt noch ca. 100 kg Natriumkarbonat hinzu, weil
ı stark sauren Lösung durch metallisches Eisen eine stürmische
von Wasserstoffgas hervorgerufen würde. Die abgestumpfte
ann mit 120 kg fein verteiltem Eisen erhitzt, bis alles Blei
s der Lösung wird das Benzidin in der üblichen Weise durch
Form seines so gut wie unlöslichen schwefelsauren Salzes

Chromoxydul.

erhielt bei seinen Versuchen zur Reduktion von Nitrosoanthron
$>C_6H_4$ mit salzsaurem Chromoxydul in Eisessiglösung kleine
Reduktionsproduktes, das sich aber an der Luft zu schnell
e, als daſs er es hätte charkterisieren können.

Eisen.

swirkungen können mit Eisen in metallischem Zustande oder
von Säuren sowie durch seine Salze erzielt werden.

5.

Eisenstaub (ferrum reductum) mag in einzelnen Fällen den Zi[nkstaub]
vertreten können. Er wird gewifs schwächer als letzterer wirken, [was für]
manche Reduktionen ein Vorzug sein wird. Dazu kommt, dafs er in O[xydul-]
und Oxydform übergehen kann, während es beim Zink nur eine Oxyd[ations-]
stufe giebt. Versuche mit ihm liegen nicht vor. Dagegen hat Eis[en]
häufig zu Reduktionen gedient, ist aber durch den später aufgek[ommenen]
Zinkstaub ganz in den Hintergrund gedrängt worden.

SCHMIDT und SCHULTZ[1] erhielten z. B. bei der Destillation von
Azoxybenzol mit der dreifachen Menge Eisenfeile keine Spur von un[verändertem]
Azoxybenzol, sondern es entstand glatt Azobenzol (72,5 %)

$$3\begin{matrix}C_6H_5-N\\ |\\ C_6H_5-N\end{matrix}\!\!>O + Fe_2 = 3\begin{matrix}C_6H_5-N\\ \|\\ C_6H_5-N\end{matrix} + Fe_2O_3$$

und Anilin nebst wenig Verkohlungsprodukten.

Eisen in Gegenwart von Säuren.

Von ganz anderer Brauchbarkeit als in trockenem Zustande ist Eisen [in]
Gegenwart von Säuren, zumal wenn man im Bedarfsfall das speziell [nötige]
Lösungsmittel in der richtigen Menge verwendet. Zwar sind in den La[bora-]
torien Zinn und Salzsäure das beliebteste Reduktionsmittel, ob aber imme[r mit]
Recht, ist fraglich.

Es sei hierbei auf den Unterschied hingewiesen, dafs man bei [dieser]
Reduktionsmethode oft das reduzierte Produkt in Form eines Zinndoppel[salzes]
erhält, während entsprechende Eisendoppelsalze kaum vorkommen d[ürften.]
Macht nun die Abscheidung der Base aus dem Zinndoppelsalz Schwi[erig-]
keiten, so ist es gewifs richtiger statt Zinn Eisen zu verwenden.

So erhält man aus dem unsymmetrischen Dinitrodiphenylamin, wenn [man]

NH — O_2N — NO_2

es mit Zinn reduziert, das Reduktionsprodukt in Form eines nur schwe[r]
zerlegenden Doppelsalzes. Als aber NIETZKI[2] und ALMENRÖDER Eisenpu[lver]
mit 2 prozentiger Salzsäure zu Brei anrührten und den Nitrokörper in d[ie]
vorher angewärmte Masse sehr allmählich einrührten, war auch hier die Re[-]
duktion bald beendet, indem der rote Nitrokörper verschwunden war. Nach-
dem sodann durch Sodazusatz im Überschufs alles Eisen gefällt war, wurd[e]
der Niederschlag mit Wasser wiederholt ausgekocht, worauf aus ihm nach
dem Filtrieren direkt das freie Diamidodiphenylamin auskrystallisierte.

Die Verwendung von Eisen und Säure als Reduktionsmittel rührt von
BECHAMP[3] her, der sie 1854 bekannt gab. Er benutzte speziell Essigsäu[re,]
die für Laboratoriumszwecke immer sehr empfehlenswert bleiben wird. Koch[t]
man nach stattgehabter Reduktion, so tritt Zerfall des essigsauren Eisens ei[n]

---

[1] *Ann.* 207. 329. — [2] *B.* 28. 2969. — [3] *Ann. Ch. Ph.* 42. 186.

slich wenig oder gar kein Eisen mehr in der Flüssigkeit, was
Fällen als großer Vorzug vor der Benutzung anderer Säuren
bei denen die Entfernung des Metalles hernach auf umständ-
e bewirkt werden muſs.
n auch im kleinen mit weit weniger Essigsäure auskommen
die Theorie erfordert, und dies macht das Verfahren besonders
eignet, bei denen die Gefahr der gleichzeitigen Verseifung, durch
Salzsäure z. B., vorliegt.
Punkt des geringen Bedarfs an Säure, die ihrerseits recht ver-
ann, bei dieser Reduktionsmethode kommen wir bei der Ver-
Eisen und Salzsäure zur technischen Anilingewinnung gleich
er Punkt wird in den Laboratorien kaum genügend in Betracht
gilt dabei doch **nur** für die Verwendung von Eisen, während
n im vollen Gegensatz dazu einen sehr großen Überschuſs von
Säure verlangt, um überhaupt zu wirken.
acetanilid kann z. B. mit Zinn und Salzsäure überhaupt nicht
rden, ohne daſs die Salzsäure zugleich das Acetyl abspaltet.
rfuhr deshalb, nachdem HOBRECKER[2] früher in der angegebenen
n Ziel gekommen war, so, daſs er die Reduktion mit Eisen und
äure vornahm. Es entsteht ziemlich glatt Amidoacetanilid,
eiſsem Wasser der Masse entzogen werden kann. Man versetzt
ch vollendeter Reaktion mit so viel Sodalösung, daſs die Flüssig-
alisch reagiert und alles gelöste Eisen in Form von Karbonat
ist, worauf man mit Wasser auskocht.

ALD und FRAHNE[3] erhielten bei dem Versuche, die o-Nitrobenzyl-
it Zinn und Salzsäure zu reduzieren, anstatt der erwarteten
lsulfosäure, $NH_2.C_6H_4.CH_2.SO_3H$ ein Gemenge von etwa 30%
dung und etwa 70% einer Chloramidobenzylsulfosäure, welches
tmischen lieſs, da sich die Zusammensetzung beim Umkrystalli-
iſsem Wasser nicht änderte. Dagegen wurde die gesuchte Ver-
t und glatt erhalten, als die Reduktion mit Eisen und Essig-
ommen wurde. Zu dem Zwecke wurde das Natriumsalz der
e in Wasser gelöst und nach Zusatz von etwas Essigsäure
ls die berechnete Menge Eisen portionsweise eingetragen. Nach
aktion, die schlieſslich durch Erhitzen im Wasserbade unter-
wurde vom Eisenoxydschlamm abgesogen und im Filtrat die
nzylsulfosäure durch Salzsäure in fast reinem Zustande gefällt.
en[4] verfährt man z. B. folgender Art.
trobenzoldisulfosaures Natrium $SO_3H(1).NO_2(3).SO_3H(4)$ werden
Wasser gelöst und in die mit 10 Litern Essigsäure von 30%
ung unter Rühren bei Wasserbadtemperatur 30 kg Eisenpulver
Nach erfolgter Reduktion wird mit Soda alkalisch gemacht,
aus dem etwas eingeengten Filtrat die Amidosäure als saures
von der Formel $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\SO_3Na\end{cases}$ gefällt.

343. — [2] *B.* 5. 920. — [3] *B.* 31. 1856.
. 77192.

Nach LACHOWICZ[1] ist die Anwendung von Eisen und Essigsäure das geeignetste Mittel, um in mehrfach gechlorten Ketonen die Chlor successive gegen Wasserstoff auszutauschen. Seine Untersuchungen er dafs dieses Reduktionsmittel in der Kälte auf diese Körperklasse gar einwirkt. Erst nach dem Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur be die Entwickelung des Wasserstoffs, dessen Wirkung um so energischer je höher die Temperatur steigt. Die Wirkung anderer Reduktionsmittel, Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung, obwohl anscheinend sehr sch besitzt in Wirklichkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur eine solche chemi Energie, dafs sofort mehrere Chloratome ausgetauscht werden. Die Red speziell des Dichlorphenanthrons hat ergeben, dafs der Ersatz eines Chlor durch ein Wasserstoffatom bei einer 100° nicht übersteigenden Tempe erfolgt. Man erhält das Monochlorprodukt ganz rein, ohne Beimengung Produkten weiterer Reduktion. Erst nach längerer Dauer der Einwi wird ein Teil des Monochlorphenanthrons zu Phenanthron reduziert, was ständig geschieht, wenn man die Temperatur von 100° auf 110° steigert.

Beim Dichlorbenzyl gelang die Herausnahme des einen Chloratoms derselben Weise.

Auch KÖNIGS[2] giebt an, dafs es ihm nach vielen Versuchen schließ gelungen sei, das Chlor im Cinchonin- und Conchininchlorid durch Wasser zu ersetzen, ohne den Chinolinrest, die sogenannte erste Hälfte der Ch alkaloïde zu verändern. Man braucht zu dem Zwecke nur die verdünnt oder schwefelsauren Lösungen der genannten Chloride bei gewöhnl Temperatur mit Eisenfeile zu behandeln.

Wir kommen nun zur Verwendung von Eisen in Gegenwart von S säure, sowie zur Erörterung der merkwürdigen Erscheinung, dafs man Erzielung der Reduktionswirkung sehr viel weniger Säure braucht, selbst der einfachsten Umsetzungsgleichung entspricht. Für Nitrobenzol diese z. B.

$$C_6H_5NO_2 + 3Fe + 6HCl = 3FeCl_2 + 2H_2O + C_6H_5NH_2.$$

Eine Erklärung hierfür wird in folgender Art gegeben: Das durch Reaktion sich bildende Anilin zerlegt in Gemeinschaft mit dem Wasser Eisenchlorür (bezw. Eisenchlorid) unter Bildung von Eisenoxydul (bezw. Ei oxyd-)hydrat und salzsaurem Anilin, welches weiter durch überschüssig vo handenes Eisen zersetzt wird in freies Anilin, Wasserstoff, welcher Reduktion von Nitrobenzol dient, und Eisenchlorür, welches in dersel Weise wieder in Reaktion tritt. Folgende Gleichungen veranschaulichen d Verlauf:

$$FeCl_2 + 2C_6H_5NH_2 + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2C_6H_5NH_2HCl$$

und

$$2C_6H_5NH_2HCl + Fe = FeCl_2 + H_2 + 2C_6H_5NH_2.$$

Doch wird der Vorgang auch anders gedeutet:

Nach WITT[3] ist das Eisenchlorür, das sich aus Salzsäure und Eis bildet, das eigentlich reduzierend wirkende Agens: es reduziert die Nitro

[1] *B.* 17. 1162. — [2] *B.* 28. 3144. — [3] *Chem. Industrie* 1887. 218.

Amin und geht dabei selbst in ein basisches Chlorid über entsprechend der Gleichung:

$FeCl_2 + 4 C_{10}H_7NO_2 + 4 H_2O = 12 Fe_2Cl_4O + 4 C_{10}H_7NH_2$.

basischen Chlorid wird durch metallisches Eisen Eisenoxyduloxyd rür gebildet nach der Gleichung:

II. $12 Fe_2Cl_4O + 9 Fe = 3 Fe_3O_4 + 24 FeCl_2$.

regenerierte Eisenchlorür wirkt dann wieder auf die Nitrover-nd so fort, indem es bei dem durch Gleichung I und II gelaufe immer von neuem entsteht. WOHL[1] hingegen sieht nicht renden Wasserstoff oder Eisenchlorür, sondern in dem fein ver-n Metall das unmittelbar reduzierend wirkende Agens. Das bei nach ihm — und das bedingt den Unterschied vom Zink ıg — direkt in Eisenhydroxyd über, das sich mit dem Eisen-ischem Doppelsalz vereinigt.

das genaue Einhalten bestimmter theoretisch gegebener Be-den Erfolg dieser Reduktionsmethode ausschlaggebend sein kann, ıs den folgenden Mitteilungen.

hat in seinem Lehrbuch[2] erklärt, dafs bei der Reduktion von ungen immer nur dann Nitroamidokörper erhalten werden immer nur die eine der beiden Nitrogruppen reduziert wird, troverbindung dem Reduktionsmittel in gelöster Form dargeboten man dagegen Dinitrokörper ungelöst, also unter Anwendung it dem Reduktionsmittel behandelt, wie das z. B. beim Arbeiten ir und Salzsäure der Fall ist, so wird durch die Salzsäure die bindung gelöst. Das Zinnchlorür kann leichter auf diese Lösung auf den ungelösten Dinitrokörper, und so wird die zweite reduziert, bevor weitere Dinitromoleküle in Nitroamidoverbindung sind.

ıd dieser Anschauung hat man vor den Arbeiten WÜLFINGS[3] ı partielle Reduktionen in alkoholischer Lösung vorgenommen. r auch, wie letzterer ausführt, ohne Anwendung von Alkohol körpern gelangen, da das KEKULÉsche Prinzip offenbar nur as Reduktionsmittel auf den Dinitrokörper mit gleicher Leichtig- wie auf die Nitroamidoverbindung, dafs also die letztere berführung in Lösung reduktionsfähiger werde als das Dinitro-

rderung kann man nun nach WÜLFING bei Anwendung von lzsäure bezw. Essigsäure oder Schwefelsäure erfüllen. Die it Eisen erfordern ja nur eine sehr geringe Menge Säure, so dafs ig des Nitroprodukts in Lösung zu bringen vermag, aus welch ens das Nitroamidoprodukt bei Gegenwart von metallischem vird, indem dieses die Säure bindet. Durch die Säure ist somit, gebende ist, hier keine Lösung des Nitroamidokörpers zu be-

317. — [2] Band 2. 579. — [3] *D. R.-P.* 67018 (1891).

Es kommt nun noch das für die Reduktion nötige Wasser als Lö
mittel in Betracht. Obgleich z. B. die Löslichkeit des m-Nitran
$C_6H_4<^{NO_2(1)}_{NH_2(3)}$ in siedendem Wasser nur 1,3 % beträgt, so ist es doch
möglich, bei der Reduktion des m-Dinitrobenzols $C_6H_4<^{NO_2}_{NO_2}$ in der gleich
lichen Weise bei Gegenwart der üblichen grofsen Wassermenge die B
beträchtlicher störender Mengen von m-Phenylendiamin $C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2}$ zu
meiden. Indessen benötigt man doch für die Reduktion mittels Eisen
wenig Wasser, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:

$$-NO_2 + 2Fe + H_2O = -NH_2 + Fe_2O_3$$

und

$$-NO_2 + 2Fe + 3H_2O = -NH_2 + Fe_2O(OH)_4,$$

und sorgt man dafür, dafs das nötige Wasser, dem Verbrauch wäh
der Reaktion entsprechend, allmählich zugegeben wird, so sind al
dingungen für eine partielle Reduktion gegeben.

Auf diese Weise ensteht eine Methode, welche sich von den bis
üblichen Verfahren bei Reduktionen mit Eisen sehr wesentlich unterscheid
Die Wirkung des Wassers wurde vorher überhaupt nicht in Betracht ge
vielmehr wurden sämtliche Reduktionen mittels Eisen in Gegenwart ein
Theorie weit überschreitenden Wasserüberschusses vorgenommen. Wi
benutzt nun im Gegensatz dazu nur etwa doppelt so viel Wasser a
Theorie erfordert. Dieser Überschufs ist vorteilhaft, um die Real
geschwindigkeit nicht allzusehr zu vermindern.

Während man früher den Gang dieser Art von Reduktion d
regulierte, dafs man Eisen bezw. Nitrokörper schneller oder langsamer
Reduktionsapparat gab, geschieht die Regulierung bei diesem Verfahren
die Zugabe des Wassers. Dieses läfst sich leicht dadurch beweisen, da
Reduktion nach diesem Verfahren, wenn man sie unterbricht, auf Zusa
viel heifsem Wasser eine sehr heftige Reaktion zeigt, während die Real
masse nach der üblichen Methode sich unter gleichen Umständen gegen W
zusatz indifferent verhält. So verfährt man denn z. B. zur Darstellun
m-Nitroanilin nach diesem Verfahren folgender Art.

84 kg m-Dinitrobenzol werden mit 3 kg 30 prozentiger Salzsäure
mit den entsprechenden Mengen 30 prozentiger Essigsäure oder 45 proz
Schwefelsäure und 10 Litern Wasser auf 100° erwärmt, und bei guten
rühren sehr allmählich mit 90 kg feinem Eisenpulver versetzt.

Allgemein giebt man hiernach nur so viel Säure zu, dafs durch ihren W
gehalt die Fähigkeit der Reduktionsmasse, auf Zusatz von viel heifsem W
die charakteristische heftige Reaktion zu geben, nicht vermindert wird
Menge des Eisens ist so bemessen, dafs nach Beendigung der Redukti
kleiner Teil des Dinitrokörpers noch unverändert bleibt.

Gleichzeitig mit dem Eisen werden noch 40 Liter Wasser so zug
dafs mit den letzten Portionen Eisen auch das letzte Wasser zufliefst.
rührt alsdann noch eine halbe Stunde und bindet die Salzsäure an

Das Reaktionsprodukt enthält neben dem Eisenrückstand das m-Nit
etwas unverbrauchtes Dinitrobenzol und ein wenig m-Phenylendiamin
Menge des letzteren ist bei gut geleiteter Reduktion geringer als 1

Dinitrobenzols. Zur Trennung der Reaktionsprodukte versetzt
e mit 50 Litern heiſsem Wasser, kocht unter Umrühren auf,
ch 50 Liter kaltes Wasser zu und filtriert, sobald die Tempe-
ſsigkeit auf 50° gesunken ist. Diese Operation wiederholt man
Nachdem man auf diese Weise das m-Phenylendiamin entfernt
t man den Rückstand mit heiſsem Benzol, Toluol oder Xylol,
Lösungsmitteln beim Erkalten direkt reines m-Nitranilin ausfällt.
enzol bleibt in Lösung, da es schon von kaltem Benzol, Toluol,
h aufgenommen wird.
aktion vom Dinitrotoluol (Schmelzpunkt 70,5°) erwärmt man 91 kg
3 kg Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure und 10 Litern
100°, und setzt auch hier sehr allmählich 90 kg Eisen und
sser zu. Durch Weiterverarbeitung der Reaktionsmasse auf obige
an ein Gemisch zweier Nitrotoluidine.

bhängigkeit des Erfolges der Reduktion von einem bestimmten
l ersehen wir aus folgendem, welches zugleich eine Reduktion in
zw. organisch-alkalischer Lösung ist.
idobenzylbasen der aromatischen Reihe, welche aus p-Nitrobenzyl-
Ammoniak bezw. substituierten Ammoniaken erhalten werden,

$$C_6H_4(CH_2.Cl)(NO_2) + NH_2R = C_6H_4(CH_2.NHR)(NO_2) + HCl,$$

technisch verwertbarer Weise nicht aus den entsprechenden Nitro-
n erhalten werden. Reduziert man letztere nämlich direkt in
ng, z. B. mit Zinn und Salzsäure, so erhält man beim Anilin-
ige gelbe Schmieren und teilweise Anilin und Toluidin. Also wird
zylgruppe zum Teil in Form von Toluidin abgespalten. Reduziert
lischer, bezw. ammoniakalischer Lösung, so werden ebenfalls die
n andere Körper statt in das Amidoprodukt übergeführt.
sch[1] glaubte zwar durch nur kurze Digestion von Nitrobenzyl-
chwefelammonium im Rohr neben Zersetzungsprodukten eine Base
haben, die er für das Amidobenzylanilin $C_6H_4<{CH_2.NHC_6H_5 \atop NH_2}$
Die Eigenschaften der Base lassen jedoch darauf schlieſsen, daſs
rscheinlich ein Diamidodiphenylmethan $C_6H_4<{CH_2.NH_2.C_6H_4 \atop NH_2}$ war.
Reduktionsversuche waren resultatlos.
re 1889[2] wurde dann gefunden, daſs die Reduktion der aroma-
obenzylbasen quantitativ erfolgt, wenn man dieselben in einer
r aromatischen Base, wie z. B. Anilin, Toluidin, Xylidin u. s. w.
lichen Reduktionsprozeſs mit Eisenfeile und Salzsäure unterwirft.
ein Überschuſs des Lösungsmittels vorteilhaft, und kann man die
Amine teilweise durch Alkohol ersetzen. Alsdann ist es aber

1063. — [2] *D. R.-P.* 56908, siehe auch *D. R.-P.* 50783.

notwendig, soviel Amin anzuwenden, dafs die zur Reduktion w
Salzsäure völlig von demselben neutralisiert ist.

Nach beendeter Reduktion wird mit einer der angewendeten S
entsprechenden Menge Soda versetzt und der Eisenschlamm durch F
entfernt. Man hat hierauf eine reine Lösung der gebildeten Amidoba
in dem zur Lösung verwendeten Amin und eventuell Alkohol, und
erstere von letzterem durch Abblasen mit Dampf, oder durch fral
Destillation im luftverdünnten Raum.

Die so erhaltenen Amidokörper sind lackartige Körper, die teil
längerem Stehen krystallinisch werden. Ihre sämtlichen Salze sind l
Wasser und Alkohol löslich. Diese Basen vertragen keine Behandl
Ätzkalien. Werden sie in Gegenwart von Natronlauge mit Wasserdi
handelt, so tritt Isocyanphenyl auf u. s. w.

Man löst z. B. 25 kg Nitrobenzylanilin in 75 kg Anilin und b
Masse unter kräftigem Rühren in einen Reduktionsapparat, in welche
Eisenspäne mit 20 kg Salzsäure und 50 kg Wasser durch Dampf
angewärmt sind. Zweckmäfsig ist es, wenn ein Teil des Anilins (20
vorher in den Reduktionsapparat gebracht wird. Die Reduktion g
Wärmeentbindung vor sich und wird schliefslich, wenn notwendig, d
leiten von Dampf vollendet. Sie ist beendet,

$$C_6H_4(NO_2)(CH_2.HN.C_6H_5) + H_6 = C_6H_4(NH_2)(CH_2.HN.C_6H_5) + 2H_2O,$$

wenn eine ammoniakalisch gemachte filtrierte Probe nicht mehr
färbt erscheint, und diese Probe sich klar ohne Gelbfärbung in v
Salzsäure löst.

In der Vorschrift können 50 kg Anilin von der ganzen Me
Alkohol ersetzt werden. Die Reduktion geht dann bei der Siedet
des Alkohols vor sich, und bei manchen Basen erhält man ei
Produkt. Nach beendeter Reduktion macht man die Masse mit
oder Soda alkalisch und filtriert vom Eisenschlamm ab. Das so
Amidobenzylanilin wird vom Anilin und Alkohol durch Wasserdam
worauf es als eine erst nach längerem Stehen krystallinisch werde
artige Masse zurückbleibt.

(Es sei hier aber sogleich darauf hingewiesen, dafs das aus p-N
chlorid und Benzidin entstehende Kondensationsprodukt dem Reduz
Schwierigkeiten bereitet, wie wir beim Zinn sehen werden.)

Eisen in Gegenwart von Alkali.

Einem französischen Patente[1] zufolge eignet sich auch Eisen
wart von Alkali zur Reduktion von Nitro-, Azoxy-, Azo- und Hydra
Zur Gewinnung von Hydrazobenzol soll man z. B. 1000 kg Nitrol

---

[1] *Franz. Brev.* 314699.

en auf 20° erwärmen, und allmählich 300 kg Natronlauge von tzen. Nach deren Zugabe werden nochmals 300 kg Natronlauge nochmals 750 kg Eisen zugefügt, wobei die Temperatur 100—110° ll. Nachdem das Reduktionsgemisch fast farblos geworden ist, las geschmolzene Hydrazobenzol in Vorlagen abfliefsen, in welchen tarrt. Verdünnt man den Rückstand mit Wasser, so fällt der des angewandten Eisens zu Boden, und auch die überstehende kann wieder in den Kreislauf der Reaktion zurückgeführt werden. ndung höherer Temperatur führt zu Amiden. Ewärmt man z. B. sen, 50 Liter Wasser und 50 kg Natronlauge von 40° B. auf giebt 100 kg α-Nitronaphtalin zu, so geht dieses in α-Naphtyl-

Eisensalze.

r dem Eisen in Gegenwart von Säuren, benutzt man auch die lsalze als Reduktionsmittel, indem man aus ihnen, und zwar meist itriol, das Oxydul in Gegenwart der zu reduzierenden Substanz kali freimacht. Das Bestreben des Oxyduls, in Gegenwart von ter diesen Bedingungen in Oxyd überzugehen, bewirkt dann dessen und die Lieferung des nötigen Wasserstoffs

$$2FeO + H_2O = Fe_2O_3 + H_2 .$$

uerer Zeit hat auch die Lösung des neutralen Ferroacetats als mittel Anwendung gefunden. Da diese Lösung bekanntlich beim cht beständig ist, bezw. das beim Prozefs entstehende Ferriacetat n nicht verträgt, wirkt sie schon ohne Alkalizusatz reduzierend. e Fall, den wir, hier sich anschliefsend, für den Erfolg einer Reit Ferroacetat anführen können, hat sicher die betreffenden Nitrocht zu Amidogruppen reduziert. Wie Ferroacetat eigentlich wirkt, er noch der Untersuchung.

a) Eisenacetat.

Reduktion der Dinitroanthrachrysondisulfosäure[1] in verdünnter ung erhält man eine Diamidoanthrachrysondisulfosäure, welche beim it Alkalien oder alkalischen Erden in Hexaoxyanthrachinondisulfogeführt werden kann, in der also sowohl die Amido- wie die Sulfosonders leicht beweglich sind.

vas anderer Weise verläuft die Reduktion aber, wenn die Dinitrosondisulfosäure mit Ferroacetat, Ferrooxalat oder ähnlich wirkenden schwach saurer oder neutraler Lösung behandelt wird. Es entei eine Verbindung, die sich chemisch durch einen geringeren halt von der Diamidoanthrachrysondisulfosäure unterscheidet.

andere Reduktionsmittel, wie Eisen- und Kochsalz, Eisen und Eisen und essigsaures Natrium, Phenylhydrazin (sie bei diesem) en Lösungsmitteln u. s. w. lassen die Reaktion im gleichen Sinne Bildung des gleichen Endprodukts verlaufen.

[1] -P. 73684.

Man löst z. B. 100 Teile Dinitroanthrachrysondisulfosäure in der 30fachen Menge Wasser, und versetzt die Flüssigkeit mit einer verdünnten Lösung von Ferroacetat,[1] das man sich am zweckmäßig durch Mischen der Lösungen von äquivalenten Mengen Eisenvitriol Natriumacetat herstellt. Ohne Rücksicht auf den sich abscheidenden schwarzen Eisenlack kocht man die Lösung so lange, bis eine Tüpfelprobe auf Papier rein rot ausfliefst. Aus der von etwa ungelöst gebliebenen Eisenoxyden getrennten stark angesäuerten violettroten Lösung kann der Farbstoff leicht durch Aussalzen gefällt werden. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man sein Kalium- oder Natriumsalz in Blättchen.

b) Eisenoxydulsulfat.

Als Alkali zum Freimachen des Eisenoxyduls aus der Lösung man Barytwasser, Ammoniak, Kali- oder Natronlauge zu benutzen. brauchbar sind aber auch Natriumkarbonat und zuweilen Calciumkarbonat Die letzteren bieten Gelegenheit, die Reduktion in neutraler Lösung zuführen.

Schon WÖHLER[2] der auf diesem Wege Pikrinsäure (Trinitrophenol) Pikraminsäure (Dinitroamidophenol)

$$\overset{OH}{\underset{NO_2}{NO_2\,\bigcirc\,NO_2}} + H_6 = \overset{OH}{\underset{NO_2}{NO_2\,\bigcirc\,NH_2}} + 2H_2O$$

reduzierte, benutzte Barytwasser. Aus seiner Beobachtung folgt bereits Brauchbarkeit des Verfahrens zur Reduktion einzelner Nitrogruppen mehreren.

Auch CLAISEN und THOMPSON[3] benutzten das Barytwasser bei Reduktion von Nitrosäuren nach diesem Verfahren in folgender Weise: Nitrosäure wird annähernd in der berechneten, zu ihrer Lösung nötigen Barythydrat gelöst und hierauf zu der noch warmen Lösung die berechnete Menge Eisenvitriol hinzugefügt, endlich weiter Barytwasser zugegeben, bis Ausfällung allen Eisens, also bis zur alkalischen Reaktion. Man erwärmt das Gemisch noch so lange auf dem Wasserbade, bis der anfänglich schwarz braune Niederschlag die braunrote Farbe des Eisenoxydhydrats angenommen hat. Von dem ausgeschiedenen Bariumsulfat und Eisenoxyd wird das abfiltriert, etwa vorhandenes Barythydrat durch Einleiten von Kohlensäure beseitigt, und die Lösung, die nunmehr nur noch das Bariumsalz der Amido säure enthält, eingedampft. Wie man aus solchen Salzen die freie Amido säure erhält, finden wir bei der Gewinnung von Säuren aus Salzlösungen Seite 442.

Besonders beliebt ist Ammoniak als Alkali.

BAEYER und BLOEM[4] operierten mit einer ammoniakalischen Lösung folgender Art: 1 Teil Orthonitrophenylpropiolsäure wurde in einem Über

[1] *D. R.-P.* 94399. — [2] *Poggend. Ann.* 13. 448. — [3] *B.* 12. 1946.
[4] *B.* 15. 2147.

nmoniak gelöst und nach und nach eine gesättigte Lösung von isenvitriol zugegeben. Während dieser Operation wurde die Zusatz von Ammoniak stets alkalisch gehalten. Die Reduktion iemlich rasch. Ihr Ende erkennt man daran, dafs der rotbraune eine schwarzbraune Farbe annimmt.

nd EINHORN[1] versetzten die Lösung von 2,19 Teilen Nitrocinna-ıre $C_6H_4{<}{NO_2 \atop C_4H_4-COOH}$ in verdünntem Ammoniak mit einer 6,68 Teilen Eisensulfat, schüttelten bei Luftabschlufs $^1/_4$ Stunde, ı. Das Filtrat liefert beim Eindunsten die freie Amidocinnsäure, die somit mit Ammoniak kein Salz bildet.

IEMANN[2] löste p-Nitro-o-chlorbenzoesäure $C_6H_3\begin{cases} COOH & (1) \\ Cl & (2) \\ NO_2 & (4) \end{cases}$ in ver-ımoniak, von dem er 13 Mol. anwandte, fügte $6^1/_2$ Mol. Eisen-ısser gelöst hinzu und erwärmte längere Zeit auf dem Wasser-te und kam so zur Amidosäure.

[3] führte die Reduktion des Nitrodichlorbenzaldehyds folgender-10 g von ihm wurden in einer Lösung von 100 g Eisenvitriol er Wasser suspendiert und die Flüssigkeit mit Ammoniak über-rch Destillation im Wasserdampfstrome wurde sodann die ge-loverbindung erhalten.

:h sollte man erwarten, dafs auch Nitrobenzaldehyd selbst auf e reduzierbar ist. Das ist aber nicht ohne weiteres der Fall. э Reduktion auf diesem Wege gelingt nicht. Sie ist jedoch aus-n man statt des Aldehyds seine Bisulfitverbindung der Reduktion Ob nicht auch in manchen anderen Fällen bei dieser Reduktion tige Gegenwart von Bisulfit sich nützlich erweist, ist bisher nicht 'orden. Lange schien für die Reduktion dieses Aldehyds nur der x und LUDWIG aufgefundene Weg brauchbar, bestehend in seiner mit Zinnchlorür[4] und Salzsäure, während z. B. seine Reduktion riol[5] und Ammoniak, wie GABRIEL fand, gänzlich versagt.

n kann also die Bisulfitverbindung[6] des Aldehyds leicht reduziert l ist er hiermit in beliebigen Mengen zugängig geworden. Sie alle gebräuchlichen Reduktionsmittel in die Bisulfitverbindung des zaldehyds übergeführt, so schon direkt bei längerem Stehen oder ı Erwärmen der Lösung mit überschüssigem Bisulfit unter ziem-r Reaktionserscheinung. Leichter erfolgt die Reduktion der ıdung durch die Einwirkung von verdünnter Mineralsäure und Zink und ganz besonders glatt durch Eisenvitriol und ›onat.

öst man 340 kg Eisenvitriol in ca. 1800 Litern Wasser, erhitzt ; zum Kochen und giebt eine Lösung von 27 kg m-Nitrobenz-30 kg Bisulfitlösung von 30 % $NaHSO_3$ und 250 Litern Wasser heifse Flüssigkeit wird mit einer Lösung von 130 kg calcinierter :t. Nach kurzem Kochen ist die Reduktion beendet, und es wird

2332. — [2] *B.* 24. 708. — [3] *B.* 17. 754. — [4] *B.* 15. 2044.
1999. — [6] *D. R.-P.* 62950.

vom Eisenhydroxydniederschlag siedend heifs abfiltriert. Die erhaltene F
keit wird mit Schwefelsäure oder Salzsäure bis zur Entfernung der s
ligen Säure gekocht. Es resultiert eine saure Lösung von m-Amid
aldehyd, deren Gehalt durch Titrieren mit Natriumnitritlösung leicht be
werden kann, worauf sie direkt zur Weiterverarbeitung benutzt wird.

Diese recht gute Methode wurde dann durch folgende übertroffen,
den m-Nitrobenzaldehyd quantitativ[1] zu m-Amidobenzaldehyd zu red
gestattet.

Das Verfahren besteht in der Behandlung der Bisulfitverbindu
m-Nitrobenzaldehyds mit Eisenvitriol und Schlemmkreide. Dann
680 kg Eisenvitriol in 2000 Litern Wasser gelöst und in die Lösung
Schlemmkreide eingerührt. Zu der kochenden Flüssigkeit läfst man
gutem Weiterrühren eine Lösung von 60 kg m-Nitrobenzaldehyd in
Bisulfit von 30% $NaHSO_3$ und 500 Litern Wasser langsam einfliefsen.
Entweichen von Kohlensäure wird der Nitrokörper sofort reduziert.
heifs filtriert, wobei der Rückstand also ebenfalls Eisenhydroxyd aber
dem jetzt neutrales schwefligsaures Calcium ist, und die Reaktionsflü
wie eben angegeben, weiter verwendet. Es soll auch möglich sein,
Eisenoxydul von Nitrosoverbindungen aus zu Azokörpern zu komme
erhält man aus der Dinitrosostilbendisulfosäure[2]

$$HO_3S\text{-}C_6H_3(NO)\text{-}CH{=}HC\text{-}C_6H_3(NO)\text{-}SO_3H + H_4 = HO_3S\text{-}C_6H_3\text{-}CH{=}HC\text{-}C_6H_3\text{-}SO_3H\ (N{=}N) + 2H\ldots$$

die Azostilbendisulfosäure, indem man z. B. 44,2 kg dinitrosostilbe
saures Natrium in 2000 Litern Wasser kochend auflöst, 110 kg Natr
von 40° B. und eine konzentrierte wässerige Lösung von 111,2 kg Eis
zugiebt. Die Reduktion verläuft ziemlich rasch, indem die gelbrote
der Flüssigkeit in tiefrot übergeht. Nach kurzem Aufkochen hat s
Eisenoxyd krystallinisch abgeschieden. Es wird durch Filtrieren g
die Lösung mit Salzsäure neutralisiert und die Azostilbendisulfosä
wenig Kochsalz als Natriumsalz ausgefällt.

Schliefslich ist es ja sehr wohl denkbar, auch mit Eisenvitriol in
wart von Schwefelsäure reduzieren zu wollen, indem es in dieser Lö
Eisenoxydsulfat übergehen soll.

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2 \ldots$$

Besondere Resultate sind aber auf dem Wege nicht erzielt
Löst man Orthonitrophenylpropiolsäure[3] unter Abkühlung in der
20fachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure auf und füg
kurzem Stehen 5 kg gepulverten Eisenvitriol hinzu, so beginnt die

[1] *D. R.-P.* 66241. — [2] *D. R.-P.* 96929. — [3] *D. R.-P.* 14997.

g blau zu werden. Nach kurzer Zeit ist die Farbstoffbildung
ler Farbstoff fällt jetzt beim Eingieſsen in Wasser aus. Er ist
igo, sondern ein ihm nahestehender blauer Körper.

c) Eisenoxalatkalium.

ìſser als die reduzierende Wirkung des Ferrosulfats oder eines
ganischen oder organischen Eisensalzes ist nach EDER[1] die einer
Kaliumferrooxalat. In ihrer Wirkung ist sie nach ihm einer
rrohydrat-, ammoniakalischen Kupferchlorürlösung oder alkalischen
relösung ähnlich. Diese tritt aber bei dem Salze nicht nur in
lischer und neutraler, sondern auch in schwach saurer Lösung
Säure scheidet jedoch gelbes Ferrooxalat aus. Zur Reduktion
'erbindungen hat das Salz bisher, wie es scheint, keine Ver-
nden, obgleich das Reagens eine gewiſs recht ruhige Reduktion
ach saurer Lösung wird ermöglichen lassen.

Formaldehyd.

ehyd ist ein Reduktionsmittel für Nitrosokörper[2] aber nicht für
welche letzteren selbst bei 160° noch nicht von ihm beeinfluſst

nan nach PINNOW und PISTOR[3] 1 Teil fein gepulvertes Nitroso-
mit 2 Teilen 40prozentiger Formaldehydlösung auf dem Wasser-
t eine heftige Reaktion ein; man entfernt vom Wasserbade,
achgelassen, und erwärmt dann weiter bis zum Aufhören der
ng. Die Masse hat sich blaurot gefärbt und feine gelbe
haben sich abgeschieden. Um diese völlig niederzuschlagen,
zugesetzt; dann werden dieselben abgesaugt, mit mäſsig ver-
g gewaschen, in Chloroform gelöst, mit Alkohol gefällt und
s Benzol umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle erwiesen
auch auf anderem Wege erhaltene Tetramethyldiamidoazoxy-
laufen also Reduktions- und Kondensationserscheinungen neben-

Hydroxylamin.

lamin vermag im freien Zustande Chinone zu Hydrochinonen
Seine reduzierende Wirkung auf organische Verbindungen im
echt gering. So hat es BÖNIGER[4] z. B. erfolglos zu verwenden
bei seiner stark reduzierenden Kraft in alkalischer Lösung auf-
scheidet Silber aus Lösungen sofort metallisch ab, und wenn
edlen Metalle in der Flüssigkeit vorhanden sind, ist dies wohl
Methode, um rasch zu reinem Silber zu kommen, weshalb wir
nen.

1. 137. — [2] *D. R.-P.* 62352. — [3] *B.* 26. 1313. — [4] *B.* 21. 1762.

Jodphosphor.

Wenn man auch Jodphosphor als Reduktionsmittel verwenden kann, zieht man doch fast stets vor, seine Darstellung als solche zu vermeiden und lieber Jod und Phosphor den zu reduzierenden Substanzen in getrenntem Zustande zuzusetzen. Dann bildet sich ebenfalls Jodphosphor, welcher in Gegenwart von Wasser sofort in Jodwasserstoff und phosphorige Säure zerfällt. Da nun das für diese Reduktion in Betracht kommende Agens aber die Jodwasserstoffsäure ist, benutzt man fast immer sogleich diese selbst als Reduktionsmittel (siehe den nächsten Abschnitt).

Will man aber durchaus den fertigen Jodphosphor für Reduktionen verwenden, so kann man etwa wie ANNAHEIM[1] verfahren. Man löst 60 g Jod in wenig Schwefelkohlenstoff, trägt allmählich 8 g Phosphor in kleinen Stücken ein, verdampft den Schwefelkohlenstoff rasch auf dem Wasserbade und verjagt die letzten Reste durch einen trockenen Luftstrom. der zu reduzierenden Substanz, nämlich von Diamidomethyloxysulfobenzid wurden in trockenem Zustande auf den Jodphosphor geschüttet und mit etwa 30—50 ccm siedendem Wasser übergossen. Augenblicklich begann eine lebhafte Gasentwickelung, Ströme von Jodwasserstoff entwichen, die Masse verflüssigte sich und in wenigen Minuten war wohl die Reaktion beendet, aber das Ausgangsmaterial war bei dieser Art zu reduzieren, obgleich also die Jodwasserstoffsäure in statu nascendi zur Anwendung kam, verändert geblieben.

Jodwasserstoffsäure.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Jodwasserstoffsäure in Jod und Wasserstoff zerfällt, bietet die Erklärung für ihre reduzierenden Eigenschaften. ist also selbst bei hoher Temperatur Quelle für Wasserstoff in statu nascendi. Man verwendet sie in wässeriger Lösung, bei Anwesenheit von Jodphosphonium, Phosphor und in eisessigsaurer Lösung.

Von vornherein sei bemerkt, daſs sie ein ebensogutes Mittel für Enthalogenisieren vieler Körper wie für deren Desoxydation ist.

Der Zerfall des Jodwasserstoffs geht bei allen Temperaturen, denen er gasförmig ist, vor sich und wächst sehr schnell mit steigender Temperatur. Im Wasser ist er so löslich, daſs 1 Vol. Wasser bei ca. 450 Vol. des Gases aufnimmt. Die bei 0° gesättigte Lösung raucht stark an der Luft und hat fast das spezifische Gewicht 2 (1,99). Beim Erhitzen der Lösung entweicht erst Jodwasserstoff als solcher. Ist die Temperatur der Lösung auf 126° gestiegen, so beginnt eine Destillation, Destillat enthält $57\,^{0}/_{0}$ Jodwasserstoff und zeigt das spez. Gew. 1,70. Wassergehalt entspricht jetzt fast genau der Formel $HJ + 5H_2O$.

Jodwasserstoffsäure ist auch sehr leicht in Eisessig löslich. Hat im Einschluſsrohr zu reduzieren, so wird bei nicht zu hoher Temperatur Druck im Rohr bei Anwendung der Eisessiglösung geringer sein, als wässerige Jodwasserstoffsäure zur Anwendung gelangt wäre.

[1] *Ann.* 172. 51.

tellung der Jodwasserstoffsäure finden wir ausführlich im Ab-
ɜn besprochen, wo auch einige weitere in den Rahmen dieses
le Angaben über sie gemacht sind.
e Jodwasserstoffsäure färbt sich beim Stehen durch Jodabschei-
Will man sie farblos haben, so schüttelt man sie kurz vor
a mit etwas rotem Phosphor.
ein Produkt nach der Reduktion mit Jodwasserstoff freies Jod,
letzteres durch Zugabe von schwefliger Säure entfernen, oder
ıemische Einwirkung durch Destillation im Wasserdampfstrome
Handelt es sich um Entfernung von überschüssigem Jodwasser-
man aus ihm durch Wasserstoffsuperoxyd[1] das Jod frei machen,
ebenfalls durch einen Dampfstrom übergetrieben wird. Einige
m die Befreiung des Reaktionsproduktes von ihm gröſsere Schwie-
ɔht, finden wir im weiteren Verlauf dieses Abschnittes.

zügliche Verwendbarkeit der Jodwasserstoffsäure für Reduktions-
von BERTHELOT[2] aufgefunden worden. Er hat sie anfangs
Zusatz angewandt. Hierbei wird also, wenn sie ihren Wasser-
t, Jod frei. Es wird jodierend wirken, kurzum, den Prozeſs
tig beeinflussen. Dieser Nachteil wird jetzt durch gleichzeitige
Jodphosphonium oder Phosphor zum Reduktionsgemisch ver-
r wollen nun ihre Leistungen kennen lernen, erstens wenn sie
ıusatz, zweitens in Anwesenheit von Jodphosphonium und drittens
t von Phosphor zur Verwendung kommt.

a) Jodwasserstoffsäure ohne Zusatz.

LOT, welcher also anfangs ohne Phosphor arbeitete, sagt von der
's sie jedwede organische Verbindung in einen Kohlenwasserstoff
gestatte, welcher die gleiche Menge Kohlenstoff und die gröſste
ɪerstoff enthält. Nach ihm läſst sie sich anwenden: von den
ɔd fetten Säuren an bis zu den aromatischen Verbindungen, von
ısserstoff fast gesättigten Äthylenderivaten bis zum Entchloren
chlorten Verbindungen, und ebenso können mit ihr am Amid,
selbst Wasserstoffadditionen ausgeführt werden.
ɪrfahren bestand darin, die zu reduzierenden Körper mit einem
schuſs von starker Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 2) 10 Stunden
ɔ° zu erhitzen. Er schätzte den unter diesen Umständen ent-
uck auf 100 Atmosphären.
matische Stoffe wandte er bis zu ihrem 100fachen Gewichte an
ffsäure an.
Art reduzierte er Jodäthyl zu Äthan, Äthylalkohol zu Äthan,
Propan. Methylamin ergab Methan und Ammoniak, Anilin
ımmoniak u. s. f. Benzol glaubte er bis zum normalen Kohlen-
H_{14} reduziert zu haben. (Die Arbeiten waren in den Jahren 1867
ısgeführt worden.)

89. 301. — [2] *B. Par.* 2. 7. 53 und *J. pr. Ch.* 1. 104. 103.

b) Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium.

KOLBE[1] hatte bereits im Jahre 1861 gefunden, daſs die Benzoldi Wasserstoff zu addieren vermögen, wenn sie mit Natriumamalgam beh werden. Nach ihm hatten auch andere derartige wasserstoffreichen stanzen dargestellt, aber es stellte sich die vor der erst im Jahre 186 wickelten Theorie KEKULÉs höchst merkwürdige Thatsache heraus, da Abkömmlinge höchstens 6 Wasserstoffatome addieren und dabei in bindungen übergehen, die mit Leichtigkeit wieder in Benzolderivate geführt werden können.

Die ältere KOLBEsche Mitteilung veranlaſste nunmehr v. BAEYER, BERTHELOTschen Versuche bald nach ihrem Bekanntwerden einer Prüfu unterziehen, und zwar unter Bedingungen, von denen er annahm, daſs die Reduktion noch günstiger als das Originalverfahren sein würde. dem BERTHELOTschen Verfahren wird also erstens Jod frei, welches für Reduktionswirkungen nicht zuträglich ist, und auſserdem ist Wass gegen, welches ebenfalls schädlich wirkt, und diese letztere Schädigung lichst auszuschlieſsen gelingt nur durch Anwendung höchst konzentr Säure. Beide Nachteile gedachte er durch Anwendung des Jodphosphoniu vermeiden, weil die geringste Menge Jod, die durch Zersetzung der Jodw stoffsäure bei dem Reduktionsverfahren frei wird, nach HOFMANNs Ver durch den Phosphorwasserstoff unter Bildung von Jodphosphor sofort w in Jodphosphonium verwandelt wird.

Obgleich sich das Jodphosphonium bei Reduktionsversuchen in de gegebenen Weise verhält, ist aber sein Reduktionsvermögen wider Erw doch viel geringer, als das der Jodwasserstoffsäure. Trotzdem ist es BAEYER ein wertvolles Reagens, weil es, ohne Anwesenheit von wasserstoff, bei den Kohlenwasserstoffen die Reduktion gerade so weit wie das Natriumamalgam bei den Säuren. Zum Erhitzen des Jodph niums mit Kohlenwasserstoffen muſs man dickwandige, nicht zu weite R auswählen, weil der Druck in denselben oft sehr beträchtlich wird. bringt zuerst die abgewogene Menge von ihm hinein, gieſst den Kohlenw stoff z. B. darauf und füllt vor dem Zuschmelzen das Rohr mit Kohle weil sonst beim Erhitzen durch Entzündung des Phosphorwasserstof plosion eintreten kann. Nach der Reduktion findet man es in lang Nadeln verwandelt, die wahrscheinlich die Zusammensetzung PJ haben. Zersetzung geht im Rohr bisweilen auch ohne Eintritt einer Redukti sich und hat dann nach der Gleichung:

$$PH_4J = PJ + H_4$$

stattgefunden, wodurch sich der starke Druck erklärt.

Das Jodphosphonium als Zusatz beim Enthalogenisieren mit Jod stoffsäure zur Fortnahme von freiwerdendem Jod hat dann E. FISCHER in seinen bewundernswerten Arbeiten, die sich auf die Harnsäuresynth ziehen, benutzt. Führen wir zwei dieser Fälle an. Im Verlaufe der erhielt er[3] die δ-Dimethylharnsäure aus Bromtheobromin mittels Norm lauge u. s. w. Die so dargestellte rohe Säure enthält aber noch eine

---

[1] *Ann.* 118. 122. — [2] *Ann.* 155. 267. — [3] *B.* 28. 2483.

welche trotz ihrer verhältnismäſsig geringen Menge durch
der durch längere Behandlung mit Alkali nicht entfernt
Sicher gelingt dagegen ihre Beseitigung durch Reduktion
ff. Zu dem Zwecke löst man das Rohprodukt in der vier-
odwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 durch Erwärmen auf
e und fügt dann unter häufigem Umschütteln so lange ge-
osphonium zu, bis die anfänglich durch den Reduktionsvorgang
rbte Flüssigkeit nur mehr eine schwach gelbe Farbe besitzt.
jetzt die klare heiſse Lösung mit dem gleichen Volumen heiſsen
cheidet sich die Dimethylharnsäure sofort als schwach gelb ge-
reies Krystallpulver ab.
mit dem Hypoxanthin isomere 8-Oxypurin[1] darzustellen, wird
lverte 8-Oxy-2.6-dichlorpurin

```
 N——C.Cl              N——CH
 |    |               |   |
Cl.C  C.NH   + 4H = HC    C.NH    + 2HCl
 ||   ||  >CO         ||  ||  >CO
 N ——C.NH             N——C.NH
```

chen Menge Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 auf dem
rhitzt und sodann soviel Jodphosphonium eingetragen, daſs das
Jod wieder verschwindet. Nach 15—20 Minuten erwärmt man
lamme unter weiterem Zusatz von Jodphosphonium, bis eine
blose Lösung entstanden ist. Wird sie auf dem Wasserbade
bleibt das jodwasserstoffsaure Oxypurin als schwach gelb ge-
lmasse zurück.

c) Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

des Phosphorzusatzes rührt von LAUTEMANN[3] her. Das durch
freiwerdende Jod wird mit dem Phosphor sofort zu Jodphos-
ntreten, der bei Gegenwart von Wasser, welches durch die
vasserstoffsäure in das Reaktionsgemisch gelangt, sich augenblick-
Jodwasserstoffsäure und phosphoriger Säure umsetzen wird

$$PJ_3 + 3H_2O = 3HJ + PO_3H_3.$$

namentlich in der Wärme einige Nebenreaktionen[4] her, (so
or mit HJ auf 160° für sich erhitzt Phosphoniumjodid u. s. w.),
n Verlauf dieser theoretisch so schönen Methode wohl etwas zu
, sie in ihrem groſsen Werte aber nicht ernstlich zu tangieren
an wendet gelben und roten Phosphor an, und viele derartige
vollziehen sich in offenen Gefäſsen, wenn man die Jodwasser-
t konzentriert nimmt. Die dabei aus dem Kühlrohr gasförmig
Säure kondensiert man durch vorgelegtes Wasser.
d im allgemeinen in der Art, wie es v. BAEYER[5] empfohlen
Er befestigte auf einem Literkolben einen senkrecht stehenden

483. — [2] *B.* 30. 2213. — [3] *Ann.* 125. 9. — [4] *Cr.* 91. 883.
95.

Kühlapparat mit möglichst weitem Kühlrohr, dessen oberes Ende mit ⊢-Rohr in Verbindung steht, so daſs man durch den einen verschl... Schenkel Phosphor in den Kolben werfen kann, während durch den ... das gebildete Jodwasserstoffsäuregas entweicht. In den Kolben brac... z. B. etwa 200 g Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und 50 g Jod... erhitzte bis zum Kochen, trug Phosphor in sehr kleinen Stückchen ein, ... auch bei längerem Kochen die Flüssigkeit sich nicht mehr braun färbte, setzte dann immer abwechselnd 100 g Jodoform und die nötige Menge ... phor in kleinen Portionen zu, wodurch das Jodoform zu Methylenjodid

$$CHJ_3 + H_2 = CH_2J_2 + HJ$$

reduziert wird, welches durch Destillation gewonnen werden kann.

LIEBERMANN und TOPF[1] erhielten z. B. bei 1stündiger Einwirkung 80 g Jodwasserstoff und 6 g weiſsem Phosphor auf 20 g Anthrachinon ... Anthracenbihydrür

$$C_{14}H_8O_2 + 8H = C_{14}H_{12} + 2H_2O,$$

benutzten aber später[2] hierzu mit gleichem Erfolge roten Phosphor.

ZINSSER[3] teilte mit, daſs man, wenn man Benzilsäure mit 4 Teilen ... wasserstoffsäure vom Siedepunkte 127° und rotem Phosphor 4 Stunden ... Rückfluſs sieden läſst, in guter Ausbeute

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>C<\begin{matrix}H\\COOH\end{matrix} + H_2O$$

Diphenylsäure erhält. Später hat dann KLINGEMANN[4] gefunden, daſs ... Ausbeute bei Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels geradezu quant... wird. Er verwandte eine Lösung von 50 g Benzilsäure in 200 g Eisessig ... 12—13 g Jodwasserstoffsäure und ebensoviel roten Phosphor enthielt. ... 1stündigem Kochen unter Rückfluſs war die Reduktion beendet, und ... er das Reduktionsprodukt aus dem Filtrat durch Wasserzugabe aus.

FISCHER[5] erhitzte 1 Teil Trioxyglutarsäure mit 10 Teilen konzentr... Jodwasserstoffsäure und $^1/_2$ Teil amorphem Phosphor 4 Stunden am ... fluſskühler, verdünnte dann mit Wasser und entfernte den Jodwasserstoff ... Silberoxyd. Die warm filtrierte farblose Lösung wurde durch Salzsäure ... Silber befreit und zum Sirup

$$COOH-CH.OH-CH.OH-CH.OH-COOH + 6H$$
$$= COOH-CH_2-CH_2-CH_2-COOH + 3H_2O$$

verdampft, welcher beim Erkalten krystallinisch zur Glutarsäure erstarr...

Wie man in schwierigeren Fällen das Reduktionsprodukt rein ge... ersehen wir aus folgenden Angaben FISCHERS.[6] Zur Umwandlung ... Mannosekarbonsäure in normale Heptylsäure

$$CH_3-(CH.OH)_5-COOH + 10H = CH_3-(CH_2)_5-COOH + 5H_2O$$

werden 35 g Bariumsalz der ersteren Säure mit 250 g Jodwasserstof...

---

[1] *B.* 9. 1201. — [2] *B.* 20. 1854. — [3] *B.* 24. 3556. — [4] *Ann.* 275. 84.
[5] *B.* 24. 1844. — [6] *B.* 22. 373.

r. 1,27 und 10 g rotem Phosphor 5 Stunden am Rückflufs-
t. Dann wird die dunkle Lösung mit der doppelten Menge
nnt und das abgeschiedene Öl mit Äther extrahiert. Die
ung, durch Schütteln mit Quecksilber vom Jod befreit, hinter-
rdampfen 27 g eines Öles, welches viel Jodverbindungen ent-
ztere zu zerstören, wurde das Produkt mit verdünnter Schwefel-
ht und in der Kälte unter Umschütteln mit kleinen Mengen
versetzt. Nachdem das Gemisch 12 Stunden bei gewöhnlicher
estanden, wurde es mit Wasserdampf destilliert. Dabei ging
leichtes, stark sauer reagierendes Öl über. Das Destillat wurde
vorsichtig mit Barytwasser schwach alkalisch gemacht, dann
ohlensäure behandelt und mit Äther extrahiert. Der letztere
im Verdampfen 2 g eines neutralen Öles, welches wahrscheinlich
ist. Aus der filtrierten, wässerigen Lösung wurden 7 g heptyl-
m gewonnen.

LAUS[1] verfährt man zur Reduktion gemischt fett aromatischer
ohlenwasserstoffen so, dafs man 1 Mol. Keton mit einem Drittel
htes Wasser sowie seines Gewichtes rotem Phosphor zu einem
, und dann unter gelindem Erwärmen 4—5 Mol. Jod zusetzt,
die zur Reduktion nötige Jodwasserstoffsäure sich bildet. Nach
Erhitzen dieses Gemisches im offenen Kolben über freier Flamme
unter Zugabe einiger Tropfen Wasser — wird das braune ölartige
dukt der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat
her ausgeschüttelt, die von Jod rot gefärbte ätherische Schicht
bheben entwässert, sodann mit Natrium entjodet und der nach
des Äthers im Wasserbade gebliebene Rückstand über Natrium
d fraktioniert. Man erhält direkt Kohlenwasserstoffe von kon-
epunkt, und zwar in der Regel in einer Ausbeute von 20 bis
ngünstigsten Falle von 15% vom Gewichte des verwendeten
stellte so z. B. Dimethyläthyltoluol aus Dimethylacetyltoluol dar.

$$C_6H_3(CH_3)(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3 + H_4 = C_6H_3(CH_3)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3 + H_2O.$$

Wirkungen als durch Kochen in offenen Gefäfsen erreicht man
en der Gemische in Einschlufsröhren. Dieses kann sich z. B.
r Reduktion von Oxysäuren von komplizierterer Konstitution nötig
mufste BUCHERER,[2] um seine synthetische α-Oxyhexamethen-
in Hexahydrobenzoesäure überzuführen,

[1] *h.* 2. 45. 380.
[2] 1231.

$$\text{Hexahydro-oxybenzoesäure } (C(OH)(COOH)\text{-Ring mit } H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, CH_2) + 2HJ = \text{Hexahydrobenzoesäure } (C(H)(COOH)\text{-Ring mit } H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, CH_2) + J_2 + H_2O,$$

sie in Mengen von je 1 g mit 1 g rotem Phosphor und 5 g Jodwasser-
säure vom spez. Gew. 1,27 in zugeschmolzenen Röhren etwa 8 Stunden
auf 190—200^0 erhitzen. Aus mehreren vereinigten Reaktionsgemischen
alsdann mit Wasserdampf eine Säure übergetrieben werden, die ausge-
und schliefslich aus heifsem Wasser umkrystallisiert, sich als Hexahydroben-
säure erwies.

Dafs Laktone bei dieser Art der Reduktion ganz so, wie wenn
Laktonbildung nicht stattgefunden hätte, aufgespalten werden, war von
herein anzunehmen, und zeigt folgende Mitteilung BAMBERGERS.[1] Er
als er 0,5 g Dihydroisokumarinkarbonsäure

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH-COOH\\ CO-O\end{cases} + H_2 = C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH_2-COOH\\ COOH\end{cases}$$

mit 5 g konstant siedender Jodwasserstoffsäure und 0,25 g Phosphor auf 1
erhitzt hatte, 0,3 g Orthokarbonhydrozimtsäure.

Auf diesem Wege ist es auch möglich, die Karboxylgruppe, die in
vorangehenden Mitteilungen unreduzierbar erschien, wenigstens in den höh
Fettsäuren zu reduzieren und so diese Säuren in die zugehörigen Koh
wasserstoffe überzuführen. Wie nämlich KRAFFT[2] gefunden hat, lassen
die höheren Glieder der Fettsäurereihe von der Nonylsäure aufwärts d
diese Art der Reduktion in normale Kohlenwasserstoffe überführen. Er
schickt zu dem Zwecke die starkwandige Einschlufsröhre aus strengflüssig
Glase mit je 2—4 g der zu reduzierenden Fettsäure, 3—4 Gewichtst
Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7), sowie 0,3—0,4 Gewichtsteilen
Phosphor und erhitzt nach dem Zuschmelzen zunächst auf 210—240^0, j
nicht so hoch und so lange, dafs bei den vorgenannten, für Beendigung
Prozesses ungenügenden Mengen, merkliche Jodmengen frei werden und
setzend wirken können. Dieses Erhitzen wiederholt man, ohne obige
dauer und Temperaturhöhe wesentlich zu überschreiten, noch 2—3
wobei man zwischenein jedesmal behutsam öffnet, um den Phosphor zu
neuern und hierbei zugleich, etwa von der dritten Erhitzung beginnend,
eine geringe ungefähr gleiche Quantität Wasser zur nachherigen Zersetz
der Phosphorverbindungen unter Regeneration von Jodwasserstoff aus
Bürette zufliefsen zu lassen. Zum Schlufs der Reaktion schwimmt der Kohl
wasserstoff meist obenauf und kann abgehoben werden; wo nicht, erreic
man dies durch Zugabe von Wasser. Auch kann man ihn mit Äther ext
hieren u. s. w.

GRÄBE[3] hatte ursprünglich angegeben, dafs es für Reduktionswirkung
genügt, so viel Jodwasserstoffsäure zu nehmen, dafs der Wassergehalt

[1] *Ann.* 288. 11. — [2] *B.* 15. 1687. — [3] *Ann.* 163. 352.

m aus dem sich ausscheidenden Jod und dem Phosphor wiederum
und phosphorige Säure zu bilden. Für die Karbazolindar-
$_{15}$N benutzte er daher folgende Verhältnisse: 6 g Karbazol, 2 g
-8 g Jodwasserstoffsäure.

$$C_{12}H_9N + H_6 = C_{12}H_{15}N.$$

n späteren Angaben von LUCAS[1] erhält man aber die höchsten
fen der aromatischen Kohlenwasserstoffe nur bei Anwendung
iden Überschusses der reduzierenden Agentien und bei genügend
atur. So erhitzte er 1,5 g Anthracen im zugeschmolzenen Rohr
hen Menge roten Phosphors und etwa 8 g Jodwasserstoffsäure
,7) 12 Stunden auf 250° und erhielt so die höchst mögliche
ufe desselben den Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{24}$. Nach 6stündigem
die Wasserstoffanlagerung erst bis zum Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{20}$
. GRÄBE war bei seinen Versuchen nicht über $C_{14}H_{16}$ hinaus-

hat längere Zeit für unreduzierbar durch Jodwasserstoffsäure und
olten, und zwar nur, weil zu wenig Phosphor angewendet worden
RMANN und SPIEGEL[2] gelang die Reduktion, als sie 1 Teil
1 Teil rotem Phosphor und 5 Teilen Jodwasserstoffsäure (vom
) 16 Stunden auf 250—260° erhitzten. Das Chrysen war auf
Chrysenperhydrür übergeführt worden.
ılufs müssen wir noch die merkwürdige Beobachtung EKBOMS[3]
zufolge, wenn man das Chlorid der m-Nitrobenzolsulfosäure mit
säure auf dem Wasserbade erwärmt, sich wohl seine reduzierende
nisierende Wirkung gegenüber der Sulfogruppe geltend macht,
ie Nitrogruppen unangegriffen läfst.

$$\text{Cl} + 6\,HJ = NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}SO\text{-}OS\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 + 2\,HCl + 2\,H_2O + 3\,J_2.$$

er ist, dafs, wenn man das so erhaltene m-Dinitrodiphenyl-
seits wiederum in Eisessig löst und mit stärkerer Jodwasserstoff-
z. Gew.) auf dem Wasserbade von neuem erwärmt, auch jetzt
ıen intakt bleiben, die noch am Schwefel sitzenden 2 Sauerstoff-
ı herausgenommen werden,

$$\text{OS-}C_6H_4\text{-}NO_2 + 4\,HJ = NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}S\text{-}S\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 + 2\,H_2O + 2\,J_2,$$

las Dinitrodiphenyldisulfid erhält.

.aliumsulfhydrat siehe Schwefelwasserstoff.

510. — [2] *B.* 22. 135. u. 23. 1143.
37.

eren untere den Prefscylinder aufnimmt, während die obere als die mit dem Prefsbolzen verbundene Schraubenspindel dient, einen balanceförmigen Querarm *a a* auf und ab bewegt

bei älteren Konstruktionen die Schraubenspindel und der Prefs- einem Stück gefertigt waren und sich zusammen drehten, sind etzt nicht mehr verbunden, sondern unabhängig voneinander durch wird erreicht, dafs der Prefsbolzen sich beim Drehen der ndel nur auf und nieder bewegt, wenn Natrium geprefst wird.



ımpresse nach BECKMANN.



Fig. 114. Tisch zum Befestigen der Natriumpresse.

e in den zu pressenden Metallen (Natrium, Kalium, Lithium) vor- unreinigungen, wie z. B. Teile der vielleicht nicht völlig ent- ierten äufseren Kruste können sich nicht mehr in den Prefs- ressen, wie es bei der drehenden Bewegung des früheren Prefs- ıah.

efscylinder ist auch jetzt aus 2 Teilen gefertigt. Falls die sich durch Unreinigkeiten des Metalls verstopft, kann der untere lfe eines beigegebenen Schraubenschlüssels leicht abgeschraubt rend man den oberen Teil mit einem zweiten beigegebenen ge- lüssel festhält.

aucht dann blofs durch Einlegen des unteren Teiles in Alkohol las Metall zu lösen, wodurch gewöhnlich auch die die Öffnung Unreinigkeit entfernt wird, um nach dem Wiedereinschrauben essen des im Presscylinder verbliebenen Natriums fortfahren zu ıch kann man durch Auswechseln des Unterteiles gegen solches Öffnung leicht einen Natriumfaden oder Band von anderen Dimen-

sionen erzielen. Sowohl der Prefscylinder als auch das diesen [illegible] Gufsstück des Pressenständers und dieser selbst sind stärker als früher gestellt, so dafs ein vorgekommenes Ausweiten des Cylinders und [illegible] Gufsstückes oder des Pressenständers nunmehr ausgeschlossen sind.

Die Presse wird am vorteilhaftesten auf einem niederen soliden [illegible] tischchen (vgl. Figur 114 auf Seite 975) am Rand so aufgeschraubt, daſs [illegible] Querarm der Presse *a a* für den Pressenden in bequemer Höhe liegt, Gefäfse von beliebiger Form und Gröfse unter die Prefsöffnung [illegible] werden können. Durch Hervorziehen eines im Unterteil des Tisches [illegible] gebrachten Schiebers erhält man eine bequeme Unterlage zum Aufstellen [illegible] Gefäfse. Den Tisch selbst befestigt man an Wand und Fufsboden. Wä[illegible] des Nichtgebrauches der Presse entfernt man den Prefscylinder, bringt [illegible] seine Stelle ein mit Paraffinöl gefülltes in einem Kork steckendes Glas[illegible] an und läfst den Prefsbolzen soweit nieder, dafs er vom Öl bedeckt [illegible]

Auf folgendem Wege kommt man auch ohne maschinelle Vorricht[illegible] zu sehr fein verteiltem Metall. Man erwärmt Natrium, das sich in [illegible] Kochflasche mit Petroleum übergossen befindet, bis auf ca. 120°. Die [illegible] korkte Flasche wird kräftig umgeschüttelt und nach Entfernung des [illegible] an einen vor Erschütterung geschützten Ort gestellt. Nach dem Erk[illegible] hat dann das Metall seine feine Granulierung beibehalten. Geht man [illegible] Erhitzen erheblich über 120° hinaus, so backt aber das fein verteilte Natr[illegible] beim Erkalten wieder zusammen. LEVY und ANDREOCCI[1] behaupten, [illegible] bei Anwendung von geschmolzenem Paraffin an Stelle von Petroleum [illegible] noch feiner verteiltes Produkt erhalten wird, während andere[2] Xylol für [illegible] sonders geeignet erklären. Nach dem Schütteln wird das Paraffin [illegible] abgegossen und der Rest mit auf 50° erwärmtem Petroläther fortge[illegible] Man bewahrt das Metall dann auch nach ihnen am besten unter [illegible] siedendem Ligroin auf, um es vor dem Gebrauche schnell trocknen zu [illegible]

Abfälle, die bei der Benutzung des Natriums durch Beschneiden des [illegible] lichen Produkts so reichlich erhalten werden, schmilzt man in einem [illegible] liertem Eisentopf unter Toluol zusammen. Man erhält so alles in [illegible] vorhandene Natrium in Form eines blanken Regulus.[3]

a) Natrium und Äthylalkohol.

Reduktionswirkungen mit Natrium in äthylalkoholischer Lösung [illegible] man am besten so, dafs man das Natrium in die kochende Lösung [illegible] Schon v. BAEYER[4] hat das Verfahren zur Reduktion des Chloroxindol[illegible] zu Indol verwendet. Auch WISCHNEGRADSKY[5] kam so vom Äthylpyridin [illegible] Hexahydroäthylpyridin.

[1] *B.* 21. 1464. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 54. 116.

[3] Es sei hier gestattet darauf hinzuweisen, dafs irgendwie gröfsere Mengen [illegible] trium auf Wasserzusatz furchtbar explodieren. So verunglückte in einem dem Ve[illegible] fasser bekannten Laboratorium ein Diener dadurch, dafs er Wasser in eine Flasche [illegible] laufen liefs, auf deren Boden mit dem bekannten grauen Überzuge bedeckte Natrium[illegible] scheiben lagen, mit denen gröfsere Äthermengen unter öfterem Nachwerfen [illegible] Scheiben lange Zeit getrocknet waren. Man beseitigt Natriumreste gefahrlos [illegible] Aufwerfen auf ein Kohlenfeuer in einem gut ziehenden Ofen.

[4] *B.* 12. 459. — [5] *B.* 13. 2401.

ktion ist aber erst 14 Jahre später durch LADENBURG[1] zu
von allgemeiner Anwendbarkeit geworden, der die für ihre
notwendigen Kautelen festgestellt hat. Es sei von vornherein
ür sie nur absoluter Alkohol zu brauchen ist. Schon 96 pro-
l macht die Erfolge auf diesem Wege zu recht unbefriedigen-
ıe Reduktionen erweisen sich in seiner Gegenwart geradezu als
Es scheint auch wesentlich zu sein, den absoluten Alkohol in
gem Überschuſs zu nehmen und dafür zu sorgen, daſs die
twährend die des Siedepunktes der alkoholischen Lösung ist.
groſse Erfolg der Methode war der, daſs sie eine mühe-
g des Cyanrestes —CN in den Amidrest $—CH_2—NH_2$ ge-
hat sie einen ganz neuen, und was höchst wichtig ist, kaum
bietenden Weg zur Darstellung von Aminen, Diaminen u. s. w.
wenn das Ausgangsmaterial zwei Cyangruppen enthält, werden
ıziert.

ellung des Pentamethylendiamins aus Trimethylencyanid ver-
RG so, daſs er letzteres in der 8fachen Menge absoluten
und nach und nach 4 Teile Natrium unter Ausschluſs von
ıtrug.

$$ {}_2—CH_2—CN + 8H = H_2N—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2. $$

so das Pentamethylendiamin leicht zugänglich geworden ist,
len bis zu diesem LADENBURGschen Verfahren verwendeten
ionsmethoden nur spurenweise zu erhalten.[3] Die erste Über-
yaniden in Amide durch Wasserstoff in statu nascendi hatte
[4] ausgeführt, indem er von der Blausäure zum Methylamin

$$ NCH + H_4 = H_2N—CH_3 $$

nten alkoholische Salzsäure und Zink als Wasserstoffquelle,
ıren liefert so ungenügende Ausbeuten, daſs es als Darstellungs-
ıe nicht in Betracht kommen kann. So hat es denn alles
ıhr 40 Jahre gedauert, bis für eine in ihrer Wichtigkeit nie
e Reaktion der richtige Weg der Ausführung gefunden

derem Werte erweist sich die Methode ferner zum Hydrieren
per.

ndlung von Pyridin in Piperidin löste er[5] in einem geräumigen
t einem Rückfluſskühler verbunden war, 20 g Pyridin in 150 g
hol und erwärmte auf dem Wasserbade

$$ C_5H_5N\ (\text{Pyridin: CH, HC, CH, HC, CH, N}) + H_6 = C_5H_{11}N\ (\text{Piperidin: } CH_2, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, NH). $$

— [2] *B.* 27. 1465. — [3] *B.* 16. 1151. — [4] *Ann.* 121. 129.
80.

Dann trug er nicht zu langsam 75 g in Stücke zerschnittenes und trockenem Äther aufbewahrtes Natrium ein. Sobald die Reaktion träge oder sich Natriumalkoholat ausschied, setzte er Alkohol zu, und führte Reaktion überhaupt so schnell als möglich zu Ende. Ist alles Natrium braucht, so läfst man erkalten, fügt etwa das gleiche Volum Wasser zu, destilliert vorsichtig aus einem Bade ab. Das gebildete Piperidin geht vollständig mit dem Alkohol über. Nach dem Neutralisieren mit Salz wird das Destillat zur Trockne gedampft. Die Ausbeute ist so gut theoretisch.

Zur Reduktion des α-Lutidylalkins[1] zu α-Lupetidylalkin

$$C_5H_4N-CH_2-CH_2-CH_2OH + H_6 = C_5H_9NH-CH_2-CH_2-CH_2OH$$

wurden 50 g Natrium, welches in einem geräumigen, mit Rückflufskühler sehenen Kolben erhitzt wurde, mit der heifsen Lösung von 13 g Base in 10 fachen Menge absoluten Alkohols übergossen und, sobald die Reaktion träge wurde, heifser absoluter Alkohol zugegeben. Nachdem alles Natrium verschwunden war, ward der durch Wasser zerlegte Kolbeninhalt von Alkohol vollständig befreit, mit Äther mehrfach ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Der zurückgebliebene braune Rückstand ward der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen, wobei fast alles zwischen 230 und 237° überging. Bei nochmaliger Destillation ging die Base ziemlich vollständig zwischen 232—234° über. Die Analyse führte zu der erwarteten Zusammensetzung $C_8H_{17}NO$.

Für die vorzüglichen Ausbeuten, die man erhält, sei angeführt, daſs 99 g reines, aus dem Quecksilbersalz abgeschiedenes Pikolin bei der Hydrierung 139 g ganz trockenes Pipekolinchlorhydrat, d. h. 96% der theoretisch möglichen Ausbeute lieferten.

Die ausgezeichneten Erfolge dieser Methode in der Pyridinreihe werden jedoch in der Chinolinreihe nicht erzielt. Wohl lassen sich Chinolin und Chinaldin so reduzieren, aber die Resultate sind nicht so gut, wie wenn man zu dieser Reduktion Zinn und konzentrierte Salzsäure benutzt, und Miethe[2] fand bei seinen Versuchen zur Reduktion von Vinylchinolin $C_9H_6N-CH=CH_2$, dafs sie mit Natrium und Äthylalkohol überhaupt nicht ausführbar ist, sondern nur nach der zweiten Methode gelingt.

Ist das Ausgangsmaterial ein noch komplizierteres, welches bei dieser Methode zu Nebenreaktionen aller Art Veranlassung geben kann, so werden ebenfalls die Resultate nicht übermäfsig gut sein können. So erhielt Dürkopf[3] bei seinen Versuchen, ein Dimethylstilbazol zum Dimethylstilbazolin zu reduzieren

$$\text{(Dimethylstilbazol: Pyridinring mit } C-CH_3,\ HC,\ CH,\ H_3C-C,\ C-CH{=}CH-C_6H_5,\ N) + H_6 = \text{(Dimethylstilbazolin: } C{<}^{H}_{CH_3},\ H_2C,\ CH_2,\ {}^{H}_{H_3C}{>}C,\ C{<}^{H}_{CH=CH-C_6H_5},\ N-H)$$

[1] *B.* 24. 1673. — [2] *B.* 27. 2692. — [3] *B.* 27. 83.

ɔgangsmaterial nur so viel Reduktionsprodukt, daſs es eben zu langte. Man darf also auch Reaktionen sozusagen nicht über-

n bewährt sich die Methode wieder bei der Hydrierung von en, wie z. B. Oxykarbonsäuren, obwohl Benzol selbst doch nur hydriert wird.

ziert EINHORN[1] 5 kg m-Oxybenzoesäure bei Siedetemperatur in von 245 kg Äthylalkohol mit 25 kg Natrium. Hierbei findet rch Ausscheidung eines Salzes eine Trübung statt, allmählich die Flüssigkeit, indem sich das Salz auflöst, wieder klar. Nach ıwirkung verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser und fügt so viel e hinzu, daſs die Masse eben noch alkalisch reagiert. Hierauf wird abdestilliert und der Rückstand nach dem Erkalten mit Schwefel-ıuert, und sofort wieder mit Soda alkalisch gemacht. Man fügt nun Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rötung zu, um un-n-Oxybenzoesäure eventuell zu zerstören, säuert unter Zugabe von fitlösung mit Schwefelsäure an und sättigt die Flüssigkeit mit at. Beim Ausäthern erhält man jetzt die Hauptmenge der ge-xahydro-m-oxybenzoesäure

$$C_6H_4(OH)COOH + H_6 = C_6H_{10}(OH)COOH$$

[Structural formulas: benzene ring with C–COOH, HC, CH, HC, C.OH, CH + H_6 = cyclohexane ring with $C<^{H}_{COOH}$, H_2C, CH_2, H_2C, $C<^{H}_{OH}$, CH_2]

nes Öles, während sich der Rest nach dem Einengen der sauren durch abermalige Extraktion gewinnen läſst. Das ölige Reaktions-essen Menge 4,5—5 kg beträgt, wird durch Zugabe eines Gemisches ester und Benzol fest, worauf es aus Essigester umkrystallisiert er ist also trotz der starken Wasserstoffanlagerung die Hydroxyl-verändert geblieben, welche dagegen durch Jodwasserstoffsäure, ohne ierung des Kerns stattgefunden hätte, reduziert worden wäre.)

PERKIN und SUDBOROUGH[2] kann man aus Säurechloriden leicht efriedigender Weise Aldehyde und Alkohole erhalten, wenn man ide in feuchter ätherischer Lösung mit Natrium reduziert. Sie . so vom Butyrilchlorid zum Butylaldehyd und Butylalkohol, lchlorid zum Benzylalkohol, vom o-Toluylchlorid zum o-Tolyl-

ɔ) Natrium und Amylalkohol (Kaprylalkohol).

tärker reduzierend, bezw. wasserstoffanlagernd als in äthylalkoho-t Natrium in amylalkoholischer Lösung. Diese Methode ist von : ausgearbeitet.

eigt sich also wieder jene Erscheinung, die schon öfters im Buche ɔtönen der Reaktionen" bezeichnet worden ist. Das Prinzip der

-P. 81443. — [2] B. 29. R. 662.



Reaktion bleibt das gleiche, nur verstärkt oder vermindert man ihn durch Anwendung eines homologen oder isologen Körpers. Über die Reduktionswirkung des Natriums in siedendem Methylalkohol ist bisher nicht viel bekannt, obgleich es sehr wohl möglich ist, daſs sie in manchen Fällen der in äthylalkoholischer Lösung vorzuziehen sein wird, da die Temperatur niedriger bleibt. Im siedenden Methylalkohol muſs die Wasserstoffeinwirkung bezw. Addition schon bei etwa 66° vor sich gehen, in den Äthylalkohol vollzieht sie sich bei etwa 79°, im Amylalkohol bei einer Temperatur höher als 132°. Denn die Siedepunkte aller drei werden durch die in ihnen gelösten Stoffe höher liegen als die der reinen Alkohole. Vereinzelt sind auch zur weiteren Verstärkung der Reaktion Oktylalkohol und andere hochsiedende Isomere benutzt worden.

Schon beim Ausschütteln mit Amylalkohol hatten wir Verunreinigungen von ihm zu erwähnen, die dieses stören. Auch hier macht sich sein Gehalt an solchen manchmal in lästiger Weise geltend. KONEK[1] beobachtete, daſs, wenn man als rein bezogenen Amylalkohol mit Natrium kocht, ununterbrochen aus dem Kühler ein basisches Gas entweicht. Als er dieses durch Salzsäure passieren lieſs, vermochte er aus 800 g verarbeitetem Amylalkohol 0,1 g salzsaures Salz zu erzielen.

Sehr eingehend haben sich dann BAMBERGER und EINHORN[2] mit diesem Gegenstand beschäftigt.

Der Basengehalt des technischen „reinsten“ Amylalkohols ist, worauf auch schon früher von anderer Seite aufmerksam gemacht wurde, wie sie fanden, je nach der Provenienz sehr wechselnd; während sie jahrelang mit einem Präparat gearbeitet haben, welches Basen gar nicht oder nur spurenweise enthielt, konnten sie aus dem zu anderen Zeiten aus verschiedenen Quellen bezogenen Amylalkohol ungefähr 0,1 % alkalischer Substanzen erhalten.

Unter diesen basischen Substanzen vermochten sie sicher Pyrazine, namentlich 2,5 Dimethylpyrazin

$$\begin{array}{ccc} & N & \\ CH & & C-CH_3 \\ H_3C-C & & CH \\ & N & \end{array}$$

nachzuweisen, neben denen wohl noch ein Gemisch von Homologen Körper vorhanden ist.

Als Beispiel für die störenden Wirkungen der Verunreinigungen führt EINHORN[3] an, daſs bei der Reduktion der o-Diäthylbenzylaminkarbonsäure mittels Natrium und siedendem Amylalkohol dieser von den genannten frei sein muſs, weil sich sonst die entstehende cis-Hexahydrodiäthylbenzylaminkarbonsäure nicht isolieren läſst.

Die bei diesen Reduktionen erhaltenen basischen Produkte so gewinnen, daſs man den Amylalkohol mit saurem Wasser wiederholt

---

[1] *B.* 28. 1638. — [2] *B.* 30. 224. — [3] *Ann.* 300. 165.

die reduzierten Körper saurer Natur, so kann man sie direkt
[N]atriumsalze mit Wasser ausschütteln. Den der wässerigen
[...]ftenden Amylalkohol treibt man mit Wasserdampf über. Hat
es Reduktionsprodukt erhalten, so wird man das aus dem
dene Ätznatron mit Wasser ausschütteln, den Amylalkohol
nun möglichst weit direkt oder in der Luftleere abdestil-
an ebenfalls den letzten Rest schliefslich mit Wasserdampf

um im Amylalkohol zu Boden sinkt, wodurch leicht ein
[...]fäfse herbeigeführt wird, empfiehlt TAFEL[1] zur Vermeidung
les den Boden des Kolbens durch Einwerfen von grobem
leichen vor direkter Berührung mit dem Metall zu schützen.

BAMBERGER[2] die Methode für die Hydrierung von Naphtalin-
[...]ndet, und ihr die Form gegeben, die zu reduzierende Substanz
[...]l zu lösen, und diese Lösung in siedendem Zustande und in
n Strahl zur Gesamtmenge des zur Reduktion bestimmten
[...]fliefsen zu lassen. Das letztere befindet sich in Form dünner
nem geräumigen, möglichst langhalsigen und mit gut funktio-
hler versehenen Kolben. Die Reaktionstemperatur wird bis
[...]den der letzten Natriumpartikel beim Siedepunkt des Amyl-
en.

ER bemerkt ausdrücklich, dafs die hydrierten Basen auch ent-
man das Natrium allmählich in die kochende alkoholische
[...]t, jedoch in erheblich geringerer Menge. Wendet man dabei
[...]n, so sinkt die Ausbeute auf ein Minimum herab, und der
[...] Teil des angewendeten Naphtylamins geht z. B. unverändert
ktionsprozefs hervor.

[...]rbeitung des Gemisches empfahl er anfangs in folgender Weise

das Natrium, von welchem das Anderthalb- bis Zweifache der
[...]e geforderten Menge angewandt wird, sich aufgelöst hat — bei
[...]n 15 g, denen in der Regel 150 g Amylalkohol entsprechen,
[...] 30 Minuten erforderlich —, wird die noch heifse Flüssigkeit
ossen, die leichtere Schicht abgehoben, mit Pottasche getrocknet,
ol mit Benutzung eines Kolonnenaufsatzes abdestilliert und der
weder durch Krystallisation oder fraktionierte Destillation ge-
[A]usbeuten schwanken zwischen 40 und 80 % der Theorie, in
[...]llen erreichen sie fast die theoretische Zahl.[3]

[...]t er[4] angegeben, dafs man auch beim Eintragen des Natriums,
Portionen von je 4—5 g, in die siedende Lösung zum Ziele
afs diese Art zu arbeiten unstreitig zweckmäfsiger ist, als das
[...]n der amylalkoholischen Lösung zur Gesamtmenge des Natriums,
so langsamer und ergiebiger zur Wirkung komme. Nur in
[...]llen, in welchen die entstehende Hydrobase zu unbeständig ist,
[E]rhitzen auf 130° ohne Gefahr zu ertragen, dürfte es ratsamer

50. — [2] *B.* 20. 2916. — [3] *B.* 20. 3075. — [4] *B.* 22. 944.

sein, das gesamte Natrium auf einmal in Reaktion zu bringen. In
Falle aber mufs man gegen das Ende der Operation, sobald die Auf
des Metalls anfängt, träge zu werden, durch nachträglichen Zusatz
Amylalkohols der Reaktion zu Hilfe kommen.

Die Hydrierung des 1,5-Naphtylendiamins geschah also z. B. so:
der Base wurden in 200 g kochendem Amylalkohol gelöst und mit 18
in Scheiben geschnittenen Natriums in Portionen von je 4—5 g v
Dabei schlug die anfangs dunkelrote Farbe der Flüssigkeit in ein
Braun um. Da das salzsaure Salz des entstandenen 1,5-Tetrahydronap
diamins

H NH$_2$ ... H H.NH$_2$

$$C_{10}H_6(NH_2)_2 + H_4 = C_{10}H_{10}(NH_2)_2$$

in Wasser sehr leicht, in Amylalkohol aber äufserst schwer löslich ist,
ihm die hydrierte Base durch öfteres Schütteln mit salzsäurehaltigem
quantitativ entzogen werden.

Über den Wert seines Hydrierungsverfahrens im Verhältnis zu
dahin fast ausschliefslich hierfür verwendeten Jodwasserstoff äufse
BAMBERGER, dafs sein Verfahren vor der Anwendung dieses folgende
bietet. Man operiert in offenen Gefäfsen, kann gröfsere Quantitäten
mal in Angriff nehmen und erreicht — wenn auch nicht ausnahmslo
gleichen Resultate wie mit jenem. So gelingt es ohne Schwierigkeit,
Phenanthren 4 Wasserstoffatome einzuführen, zu welchem Zwecke m
den Kohlenwasserstoff 6—8 Stunden im Einschlufsrohr mit Jodwasserst
und Phosphor auf 220—240° erhitzen mufste. In vereinzelten Fä
obachtet man sogar Reduktionswirkungen, zu welchen das Jodwasser
fahren überhaupt nicht befähigt ist. So nimmt das Reten, welches
nannten Säure bei 100° widersteht, durch Natrium und Amylalkohol 4
Wasserstoff auf, und wird das der Hydrierung bisher gänzlich unzug
Diphenyl, welches durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor a
nicht beeinflufst wird, nach diesem Verfahren mit Leichtigkeit zu
70 % in ein flüssiges Tetrahydroderivat übergeführt.

Anthracen nimmt so nur 2 Atome Wasserstoff auf, während Jo
stoff und Phosphor eine vollständige Hydrierung ermöglichen, und
Gebiete der einringigen, so sehr viel schwieriger reduzierbaren Kohle
stoffe sollte die Methode nach anfänglicher Meinung überhaupt ihre
versagen.

Dieses letztere trifft nun nur ganz bedingt zu. Wenn wohl Benz
so nicht hydriert werden kann, werden doch viele seiner Abkömmlin
in wasserstoffreichere Produkte übergeführt, so z. B. die Benzoesäur
Hexahydroderivat überhaupt erst auf diesem Wege im Jahre 1892
gänglich geworden ist.

Die Untersuchung der in alkalischer Lösung entstehenden Re
produkte aromatischer Karbonsäuren, zu der wir jetzt kommen, hat
ergeben, dafs sich der Reduktionsvorgang in 3 Phasen vollzieht, inde

und Hexahydroderivate entstehen. Je nach der Art des
elingt es, den Prozeſs in einer dieser Phasen festzuhalten, und
die minder in die höher hydrierten Säuren überzuführen. Nach
Untersuchungen liefern z. B. Phtalsäure und Terephtalsäure bei
n mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur Dihydro-
er Wärme dagegen Tetrahydroderivate, und diese lassen sich
rch weiteres Kochen mit demselben Reduktionsmittel in Hexa-
überführen. Ferner wird nach den Untersuchungen EINHORNS[2]
drobenzoesäure durch Kochen mit Natriumamalgam in wässeriger
Δ^1-Tetrahydrobenzoesäure reduziert, während nach ASHANS[3] bei
n der Benzoesäure mit demselben Mittel unter gleichzeitigem Ein-
Kohlensäure direkt die Δ^2-Tetrahydrobenzoesäure entsteht und
OFF[4] gezeigt hat, daſs sich sogar in beträchtlicher Menge Hexa-
äure bildet, wenn man die Lösung mit Natrium in siedender
scher Lösung reduziert.
wir also nun zuerst die Versuche an, die zu der jetzt so bequem
Hexahydrobenzoesäure führen sollten, aber viele Jahre lang nicht
ur sicheren Feststellung ihrer Formel genügende Material lieferten.
861 wies KOLBE in einer kurzen Notiz bereits darauf hin, daſs
ure in sauren Lösungen durch Natriumamalgam zu einer öligen
ert werden kann.[5] Bei der Fortsetzung dieser Arbeit erhielt
ne von ihm Benzoleinsäure genannte Säure, indem er auf die
sung der Benzoesäure unter Zuleiten von Salzsäure Natrium-
ken lieſs. HERMANN beschreibt[6] seine Säure als eine ölförmige,
sigkeit von starkem Valeriansäuregeruche und schwach sauren
. Nach der Analyse ihres Äthylesters gab er ihr die Formel
robenzoesäure, $C_7H_{10}O_2$. Augenscheinlich hatte HERMANN sehr
nz in Händen. R. OTTO glaubte die gleiche Säure unter den
dukten der Benzilursäure erhalten zu haben. Diese Säure erhielt
eduktion der Hippursäure mittels Natriumamalgam. Er nimmt
ihrer Spaltung beim Kochen mit Ätzkali in Glykokoll, Benzyl-
Benzoleinsäure die wenig wahrscheinliche Formel $C_{16}H_{21}NO_4$ an,
ot sie als einen sehr unbeständigen krystallinischen Körper, der
stallisieren in Benzoesäure übergeht.
WNIKOFF[7] versuchte dann ebenfalls mit wenig Erfolg nach HER-
hren zur Hexahydrobenzoesäure zu kommen. Auch langdauerndes
Benzoesäure mit Natriumamalgam in stark alkalischer Lösung
esseren Resultate. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 280°
nzoesäure in Kohlenwasserstoffe über, wie schon BERTHELOT ge-
Nach mehrmals miſsglückten Versuchen wandte er sich dann
deren Reduktionsmittel, dem metallischen Natrium in Lösungs-
oher Temperatur.
ungsmittel nahm er zuerst siedenden Eisessig und dann Amyl-
iter verwandte er den Kaprylalkohol. Bei seiner Anwendung
Möglichkeit, die Temperatur der Reaktion um ca. 50° weiter zu
auf die Ausbeute und die Reinheit des Produktes gut wirkt.

58. 157. — [2] *B.* 26. 457. — [3] *B.* 24. 1865. — [4] *B.* 25. 886.
18. 120. — [6] *Ann.* 132. 75. — [7] *B.* 25. 3356.

Leider kann dieser Alkohol aber wegen der Bildung komplizierter K
sationsprodukte nicht zu mehrmaligem Gebrauch dienen. Mit Amylal
bildet sich neben den Hydrosäuren eine bedeutende Menge Baldri
säure, augenscheinlich durch die Oxydation des Alkohols in Geg
wart von Alkali, worauf hinzuweisen hier nicht unterlassen
soll. Er kam dann, indem er sich an die Vorschriften BAMBERGERS
schliefslich zur Hexahydrobenzoesäure. Unveränderte Benzoesäure trieb
aus dem Reduktionsgemisch mit Wasserdämpfen über. Das nun bl
ölige Säuregemisch reinigte er durch fraktionierte Destillation, die
schliefslich die in reinem Zustande gut krystallisierende Hexahydrob
säure lieferte. (Beim Natriumamalgam werden wir aber sogleich eine
duktionsmethode der Benzoesäure kennen lernen, die in weit bequemerer
zwar nur bis zur Tetrahydrosäure führt, deren Überführung auf indir
Wege in die Hexahydrosäure aber keine Schwierigkeiten bereitet.)

Während also C_6H_5—COOH nach diesem Verfahren hydrierbar i
versagt die Methode völlig bei C_6H_5—NH_2. Anilin[1] wird sogar, wenn
es in Oktylalkohol löst, nicht durch Natrium reduziert.

Wenn auch Anilin auf diesem Wege nicht hydrierbar ist, so gelingt es
sehr wohl mit der o-Anilinsulfosäure, d. i. der Sulfanilsäure. Diese V
sind von EINHORN und MEYERBERG[2] ausgeführt. Der Verlauf ist all
durchaus kein glatter, aus Gründen, die wir gleich bei der Salicylsäure k
lernen. Die Hexahydrosulfanilsäure, welche in 2 Formen, nämlich als
und trans-Säure entsteht, gewannen sie schliefslich in Form ihres Äthyl
Daraus kann man vielleicht schliefsen, dafs, wenn bei dieser Reaktion
Wasserstoffatom der Karboxylgruppe durch Äthyl blockiert, also der Ä
ester der Säure das Ausgangsmaterial gewesen wäre, der Verlauf der
Reaktion trotz der der Reaktion innewohnenden verseifenden Kraft ein
glatterer gewesen wäre.

Dieser Anschauung trägt folgendes Patent[3] Rechnung. Ihm zufolge
man 5 kg Monomethyldioxybenzoesäureester in ca. 100 kg Amylalkohol
und bei Siedetemperatur durch etwa 60 kg Natrium unter gleichzeitigem
satz von weiteren 300 kg Amylalkohol reduzieren. Die resultierende L
wird mit Wasser ausgeschüttelt, in welches das Natriumsalz der im P
gleichzeitig verseiften Hexahydrosäure übergeht. Die wässerige Lösung
nach dem Wegkochen des gelösten Amylalkohols angesäuert und nach
satz von Soda mit übermangansaurem Kalium bis zur bleibenden Rotf
behandelt. Der dann wieder angesäuerten Lösung wird mit Äther die
Hexahydromethyldioxybenzoesäure entzogen.

Wie Benzoesäure und diese Methyldioxybenzoesäure lassen sich
auch Amido- und sonstige Oxybenzoesäuren auf diesem Wege hydrieren,
EINHORN und WILLSTÄTTER[4] gezeigt haben. Dabei macht sich aber
Nebeneigenschaft der Reaktion sehr bemerkbar, nämlich ihre ringsprengende
Kraft unter Aufnahme der Elemente des Wassers. Vollständig hydr
Ringe stehen doch den aliphatischen Verbindungen sehr nahe, man bezeichnet
sie ja deshalb als alicyklische, und sie gehen durch Aufspaltung des Ri
leicht in gerade Kohlenstoffketten mit 6 Gliedern über. Hieraus erklärt

---

[1] *B.* 22. 1311. — [2] *B.* 27. 2466. — [3] *D. R.-P.* 81443.
[4] *B.* 27. 331.

h z. B. bei dieser Reduktion über die tetrahydrierte Salicylsäure
nsäure bildet.

CH — HC, CH — HC, COH — C.COOH + 4H = CH_2 — H_2C, CH_2 — H_2C, COH — C.COOH

Salicylsäure — hypothetische Tetrahydrosalicylsäure

I_2 …)H …)H + OH_2 = CH_2 — H_2C, CH_2 — H_2C, COOH — $CH_2.COOH$ oder $CH_2—CH_2—CH_2—COOH$ | $CH_2—CH_2—COOH$.

Pimelinsäure

mplizierter konstituierte Ausgangsmaterialien ist ein ganz besonders
Arbeiten nötig. FRIEDLÄNDER und MOSCZYC[1] hatten schon an-
ſs, wenn man p-Dimethylbenzylaminkarbonsäure

$$ {}_6H_4<{}^{CH_2-N<{}^{CH_3}_{CH_3}}_{COOH} + H_2 = C_6H_4<{}^{CH_3}_{COOH} + H-N<{}^{CH_3}_{CH_3} $$

riumamalgam in wässeriger Lösung zu reduzieren versucht, Zerfall
lsäure und Methylamin eintritt. EINHORN,[2] der seine Versuche
er p-Diäthylbenzylaminkarbonsäure anstellte, sagt hierüber:
an die Reduktion der p-Diäthylbenzylaminkarbonsäure, und das
ir sämtliche bisher untersuchten analogen Säuren, nicht mit der
ıge Natrium aus, so bleibt ein Teil der p-Diäthylbenzylamin-
unangegriffen. Das nämliche ist oft der Fall, wenn man zu
ziert oder ungeeignete Mengen Alkohol verwendet. Reduziert
seits gewisse Benzylaminkarbonsäuren zu lange, so spalten die
eten Hexahydrosäuren den Stickstoff ab und es entstehen stick-
ostanzen. Um zu einheitlichen Reduktionsprodukten zu gelangen,
jedem einzelnen Fall ein sehr genaues Ausprobieren der richtigen
dingungen erforderlich. Ihm gelang es denn auch zu der Hexa-
aminkarbonsäure zu kommen.

ergleich der LADENBURGschen und BAMBERGERschen Methode
r Anschauung, daſs erstere als das milder wirkende Verfahren
leichter hydrierbaren stickstoffhaltigen Ringe, letzteres mehr für
Benzolderivate eignet. Denn Pyridinabkömmlinge, die bei der
in amylalkoholischer Lösung bereits zerfallen, liefern in äthyl-
r Lösung noch glatt das erwartete Reduktionsprodukt, wie wir
itteilungen BESTHORNS[3] sehen.

3. 1140. — [2] *B.* 29. 1591.
3. 8151.

Zunächst reduzierte er die Chinolinsäure

```
        CH
HC ⁄      ⧵ C—COOH
 ‖          |
HC ⧵      ⁄ C—COOH
        N
```

in amylalkoholischer Lösung mit Natrium. Hierbei wurde unter Kohl
abspaltung Hexahydronikotinsäure

```
         CH₂
H₂C ⁄        ⧵ C<H
                 COOH
 |             |
H₂C ⧵        ⁄ CH₂
         N
         |
         H
```

gebildet. Diese Reaktion spielt sich aber in zwei Phasen ab. Zuerst w
der Chinolinsäure — infolge der hohen Reaktionstemperatur — die e
Karboxylgruppe vom Pyridinkern losgelöst und die so gebildete Niko
wird dann durch den Einflufs des Reduktionsmittels zur Hexahydro
säure reduziert.

In ganz anderer Weise verläuft die Reduktion der Chinolinsäure
man sie in äthylalkoholischer Lösung mit Natrium vornimmt. Hier ist
Reaktionstemperatur keine so hohe, wie bei der Reduktion mit Amyl
infolgedessen bleiben beide Karboxylgruppen intakt und man erhält d
hydrierte Chinolinsäure

```
         CH₂
H₂C ⁄        ⧵ C<H
                 COOH
 |             |
H₂C ⧵        ⁄ C<H
         NH      COOH
```

Das Reaktionsprodukt ist aber insofern kein einheitliches, als
Säuren von empirisch gleicher Zusammensetzung enthält, von d
eine die cis-, die andere die trans-Form ist.

c) Natrium in Gegenwart von Äther.

Das Natrium wendet man für ätherische Lösungen im allgemein
dafs man die zu reduzierende Substanz in dem 5—6 fachen Volum a
wässerten Äthers löst und das Metall einträgt, oder man löst den E
so viel Äther, Benzol u. s. w., dafs Natrium in dieser Flüssigkeit s
sinkt, und schichtet sie nunmehr auf Wasser.

So war Perkin[1] bei seinen Untersuchungen über die Konde
produkte des Önanthols zu einem Aldehyd $C_{13}H_{27}.CHO$ gekomm
ihn in den Alkohol überzuführen, wurde er in Eisessig gelöst und Ka

[1] *B.* 16. 1031.

zugegeben. Das sodann durch Wasser abgeschiedene Öl wurde
ıt, und in dieser Lösung mit Natrium behandelt. Fraktionierte
ıferte schlieſslich den Alkohol $C_{13}H_{27}.CH_2OH$.
ıWSKA[1] unternahm auf Veranlassung von GRAEBE die Reduktion
etons zwecks seiner Überführung in Dibenzylkarbinol.
irkung von Jodwasserstoff und Phosphor verläuft die Reduktion
ketons $\frac{C_6H_5.CH_2}{C_6H_5.CH_2}>CO$ weniger glatt wie beim Benzophenon
ır dessen Homologen, und es bildet sich in groſser Menge ein
ges Nebenprodukt, dem wohl die Formel $(C_6H_5.CH_2)_2.CH.O.$
ımt.[2] Noch auffallender aber ist der Unterschied zwischen dem
ı und dem Benzophenon bei all den Reduktionsvorgängen, die
der entsprechenden Karbinole führen. Das erstere wird nämlich,
kohlenstoffreichen aliphatischen Ketonen, selbst von verdünnter
Kali- oder Natronlauge stark angegriffen. Mit alkoholischem
ıkstaub gekocht oder mit metallischem Natrium in alkoholischer
ndelt, liefert es statt des Karbinols ein dickes, braunes Öl, das
emischung nicht erstarrt, und nicht weiter charakterisiert werden
sei bemerkt, daſs nach den Angaben von ZAGOUMENNY[3] gerade
Bedingungen aus Benzophenon die besten Ausbeuten an Benzhydrol
H erhalten werden und daſs dieselben Mittel von anderen[4]
n der Ketone gebraucht wurden, in denen das Karbinol entweder
ızolkernen oder wenigstens mit einem direkt verbunden ist.
entümliche aliphatische Charakter des Dibenzylketons offenbart
ıdurch, daſs die Reduktion dieses Körpers in Gegenwart von
ıaupt nicht gelingt. BOGDANOWSKAS Versuche, es durch Schwefel-
ink, durch Salzsäure und Zink, durch Essigsäure und Zinkstaub
ı, sind erfolglos geblieben. Das Dibenzylketon wurde stets un-
rückerhalten.
ılt man aber das Dibenzylketon mit Reduktionsmitteln entsprechend
Methoden, welche auch in der aliphatischen Reihe angewandt
lie Ketone, wie z. B. Methlybutylketon[5] in die sekundären Alkohole
ln, so läſst sich das Dibenzylkarbinol

$$\frac{C_6H_5-CH_2}{C_6H_5-CH_2}>CO + H_2 = \frac{C_6H_5-CH_2}{C_6H_5-CH_2}>CH.OH$$

st dazu Dibenzylketon in Äther, gieſst diesen auf eine Lösung
bikarbonat und giebt Natrium in kleinen Stückchen zu, indem man
mit Wasser kühlt. Die Reaktion dauert 6—7 Tage und man muſs
Überschuſs von Natrium anwenden, nämlich mindestens die gleiche
ge wie das Keton. Wichtig ist, daſs genügend Bikarbonat vor-
ım das Auftreten von freiem Ätznatron zu vermeiden. Auf diese
gt die Ausbeute etwa 80 % der theoretischen, die sehr viel ge-
wenn man reines Wasser an Stelle einer Bikarbonatlösung an-
Dibenzylkarbinol erhält man nach beendeter Reduktion aus der

1271. — [2] GRÄBE, *B.* 7. 1627. — [3] *Ann.* 184. 175.
Ch. 2. 35. 472 und *B.* 14. 1646. — [5] *Ann.* 219. 309.

ätherischen Lösung durch Abdestillieren des Äthers und Fraktionieren
Rückstandes, es siedet bei 327°.

Kerp[1] fand, daſs die Einwirkung von Natrium auf eine alkoh
Lösung des Isophorons nur sehr mangelhafte Ausbeuten ergab, da di
der Reaktion entstehenden Nebenprodukte das Herausarbeiten eines
lichen Produktes ungemein erschwerten. Als er jedoch den Alkohol
wässerigen Äther ersetzte, verlief die Reduktion verhältnismäſsig glatt,
führt zur Bildung des hydrierten Alkohols $C_9H_{18}O$ und des entsprech
Pinakons $C_{18}H_{34}O_2$. Dazu wurden 10 g Isophoron in etwa der zeh
Menge gewöhnlichem Äther gelöst, der dreifache Überschuſs der berech
Menge (20 g) an Natrium in dünnen Schnitzeln allmählich zugefügt u
nach dem Verlauf der Reaktion Wasser tropfenweise zugegeben. Beim
tragen des Natriums schied sich anfangs ein bald wieder in Lösung ge
gelber Niederschlag aus. Nach Aufzehrung des Natriums wurde die äther
Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und fraktioniert destilliert, w
der Alkohol und das Pinakon rein erhalten wurden.

Auch die Reduktion des Mesityloxyd[2] zu Methylisobutylkarbinol f
er in wässerig ätherischer Lösung aus, wobei er ebenfalls auf 20 g
60 g Natrium verbrauchte.

Natriumamalgam.

Das Natriumamalgam verwendet man in wässerigen und alkoholi
Lösungen; auch in Gegenwart von Äther benutzt man es. Ebenso bri
man es in Gegenwart von Säuren und in angesäuerten Flüssigkeiten
Wirkung.

Von der richtigen Beschaffenheit des Amalgams hängt nach Über
stimmung aller ausschlaggebenden Experimentatoren[3] das Gelingen
licher Reaktionen durchaus ab; ein Punkt, dessen Nichtbeachtung also
vornherein den Erfolg ganzer Versuchsreihen in Frage stellt.

Man erhält es nach Aschan[4] von der richtigen Beschaffenheit d
Herstellung aus einem sorgfältig gereinigten Quecksilber in einem Gefäſs,
dem seine Verunreinigung durch fremde Metalle ausgeschlossen ist. A
ein Gehalt des Amalgams an Kohlenstoff ist zu vermeiden, weshalb das
gewandte Natrium sorgfältig von Öl befreit werden muſs. Dem genannten
Autor zufolge rufen die Beimengungen im Quecksilber wahrscheinlich galvanische
Ströme hervor, welche den Wasserstoff in Form von Molekülen und
unwirksam entbinden.

Nach Tafel[5] macht man das Amalgam womöglich 2½ prozentig, w
es sich dann pulvern und durch ein Porzellansieb schlagen läſst, so daſs sich
über erbsengroſse Stücke erhalten werden. Verfasser stellt sich aber
Verminderung des Quecksilbergebrauchs meist 5 prozentiges Amalgam
Die Einwirkung des Natriums ist bekanntlich bei dieser Reaktion eine
ordentlich heftige, und die entweichenden giftigen Quecksilberdämpfe erford
das Arbeiten unter einem guten Abzuge oder im Freien. Da 5 prozentig
Amalgam nach dem Erkalten bereits auſserordentlich fest ist, sowie

[1] *Ann.* 290. 149. — [2] *Ann.* 290. 149. — [3] *B.* 25. 1255. — [4] *B.* 24. 1865.
[5] *B.* 22. 1870

.eftigen Reaktion, verteilt Verfasser das Quecksilber 10 kubik-
ın kleine Porzellanschalen, und kann man in jede Portion je
iemlich schnell eintragen. Das noch warme Amalgam läſst
aus den Schälchen gut herausnehmen, weil es nach dem
n des Natriums und gutem Rühren getrennte rundliche Kugeln
einer Stunde kann man etwa zehn Portionen nebeneinander

l das Natriumamalgam so herzustellen empfohlen,[1] daſs man
Paraffin auf 130° erhitzt, einen Teil metallisches Natrium ein-
ı geschmolzenen Metall 53 Teile Quecksilber zufügt. Nach
des Paraffins rührt man das Amalgam, bis es erstarrt. Auf
rd man beim langsamen Eintragen des Quecksilbers mit
;en arbeiten können, ohne von Quecksilberdämpfen belästigt zu

ɜ Verwendung des Natriumamalgams kommt in die zu reduzieren-
bei Anwesenheit von Wasser Ätznatron. Seine Anhäufung im
nisch hindert aber oft die gute Wirkung der Methode.
kann man, um dem entgegenzuwirken, das Alkali von Zeit zu
;äurezusatz abstumpfen, wobei man nur die Vorsicht brauchen
ıüssigkeit nicht geradezu anzusäuern.
ıs kann man in wässerigen Flüssigkeiten von vornherein so viel
ulfat oder Aluminiumacetat auflösen, daſs die Lösung während der
uktionsdauer neutral bleibt, denn in diesem Falle wird das ent-
lkali sofort Thonerdehydrat ausfällen.
ıs kann man durch die Lösung ununterbrochen Kohlensäure leiten,
n vornherein so viel Natriumbikarbonat zusetzen, daſs freies Ätz-
t auftreten kann.

a) Einwirkung in absolut neutraler Lösung.

Art zu arbeiten haben Piloty und Ruff[2] bei der Reduktion des
.troisobutylglycerins angewendet. Die Reduktion des Körpers mit
uktionsmitteln liefert sogleich das Amin.

$$(CH_2.OH)_3.NO_2 + H_6 = (CH_2.OH)_3.NH_2 + 2H_2O.$$

en führte die Reduktion mit Natriumamalgam in neutraler Lösung
dem gesuchten Hydroxylaminderivat.

$$(CH_2.OH).NO_2 + H_4 = (CH_2.OH)_3.NH.OH + H_2O.$$

ım tertiären Isobutylglyceryl-β-hydroxylamin zu kommen, wurden
es Nitroisobutyglycerin und 45 g krystallisiertes Aluminiumsulfat in
ısser gelöst und allmählich unter tüchtigem, anhaltendem Umschütteln
ange mit 2,5 prozentigem Natriumamalgam versetzt, bis 360 g des
ɜrbraucht waren. Die Flüssigkeit, welche während der ganzen
kein freies Ätznatron enthalten darf, wegen des gebildeten
aminderivates zum Schluſs aber stark alkalisch reagiert,

ik. Pat. 689926 (1901). — [2] *B.* 30. 1658.

wurde vom Quecksilber abgegossen, von dem ausgeschiedenen Alumi-
hydroxyd durch Filtration befreit, auf $^1/_4$ des Volumens im Vakuum ein-
und dann mit dem dreifachen Volum Äther versetzt.

Von dem dadurch ausgeschiedenen Natriumsulfat wurde abfiltriert
darauf die Flüssigkeit im Vakuum völlig zur Trockne gebracht. Der R-
stand ward viermal mit je 60 ccm absolutem Alkohol in der Hitze
gezogen, wobei neben etwas Aluminiumsulfat das gesuchte Reaktions-
nebst einer geringen Menge des schwefelsauren Salzes desselben in Lö-
geht. Die Auszüge trüben sich beim Erkalten durch Abscheidung
letzteren; sie werden deshalb sofort mit der zur Fällung der Schwefel-
eben hinreichenden Menge Bariumhydroxyd versetzt. Von dem ausgeschie-
Bariumsulfat und Aluminiumhydroxyd abfiltriert und im Vakuum eingedam-
hinterläfst nun die Flüssigkeit einen farblosen Sirup, welcher im Vakuum
über Schwefelsäure innerhalb 1—2 Tagen farblose Krystalle abscheidet.
wurden mit wenig kaltem, absolutem Alkohol gewaschen und waren nach
Trocknen über Schwefelsäure sofort rein. Die Ausbeute betrug bis zu 7
der Theorie.

(Man kann diese Reduktion auch mit Zinkamalgam und Aluminium-
ausführen, doch hat die Ausbeute bei diesem Verfahren 40% der Theorie
niemals überstiegen und überdies erforderte die Reduktion dann das
als Fünffache der Zeit).

b) Einwirkung in wässeriger, alkoholischer und ätherischer Lösung.

Bei der Einwirkung in wässerigen Lösungen, die keinen weiteren Zusatz
erhalten, giebt man das Amalgam ebenfalls allmählich zu. Erfordert
Behandlung mehrere Tage, so schäumen derartige Flüssigkeiten oft in
lästiger Weise. Dieses Schäumen tritt jedoch nicht ein, wenn man an Stelle
von Wasser 10prozentigen Alkohol[1] als Lösungsmittel benutzt, was man
in sehr vielen Fällen ohne Nachteil zu thun vermag. Man kann natürlich
auch bei Wasserbadtemperatur oder geradezu mit siedenden Flüssigkeiten
arbeiten. Für ringförmige Atomkomplexe scheinen aber weit eher niedrige
Temperaturen angebracht zu sein. Der Grund ist hier wohl, dafs bei der
höheren Temperatur sich leicht die uns vom Natrium und Amylalkohol her
bekannte ringsprengende Kraft gerade dieses Reduktionsmittels geltend macht.

So lösten von BAEYER und TUTEIN[2] zur Darstellung der Tetrahydro-
oxyterephtalsäure 2,0 g Oxyterephtalsäure in der entsprechenden Menge Natron-
lauge und verdünnten mit der 30—40 fachen Menge Wasser. Diese stark
fluoreszierende Lösung läfst man in einem Kältegemisch erstarren und schüttelt
nach Zugabe von 40 g 3prozentigem Natriumamalgam so lange in halb-
gefrorenem Zustande, bis die Fluorescenz verschwunden ist und eine heraus-
genommene Probe nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure keine
Trübung, von unveränderter Oxysäure herrührend, mehr erkennen läfst. Die
Reduktion ist in kurzer Zeit beendet. Dabei wird das Amalgam zersetzt,
ohne dafs man viel von einer Wasserstoffentwickelung bemerkt. Die vom
Quecksilber getrennte und filtrierte Flüssigkeit wird mit gekühlter verdünnter

[1] *Ar.* 1893. 455. — [2] *B.* 22. 2180.

ıgesäuert und mit Äther mehrmals extrahiert. Nach seinem
.lt man die neue Säure in Krystallen in einer Ausbeute von

ierende Wirkung des Natriumamalgams wird man nicht aufser
èn, wenn es sich um Reduktion von Körpern handelt, die ring-
xe enthalten. In solchen Fällen wird man jeden Überschufs an
n vermeiden, also mit berechneten Mengen arbeiten müssen.
ɪMEYER[1] an, dafs man, wenn man die in Wasser suspendierte
ntsäure mit der berechneten Menge 2 prozentigem Natrium-
ıdelt, durch fraktionierte Fällung leicht die α-Benzoylamido-
ıure erhält

$$\begin{matrix} \diagup NH.C_7H_5O \\ \diagdown CH\ \ CH-COOH \end{matrix} + H_2 = C_6H_4\begin{matrix} \diagup NH.C_7H_5O \\ \diagdown CH_2-CH_2-COOH \end{matrix},$$

als die unangegriffen gebliebene Ausgangssäure ausfällt. Bei
ɜchufs an Natriumamalgam erhält man dagegen ein schmieriges,
ıren (also Spaltungssäuren) riechendes Produkt, aus dem die ge-
ı nicht zu isolieren ist.

ɿ[2] verwandte das Amalgam in von Anfang an alkalischer Lösung.
g Nikotinsäure in 800 ccm 25 prozentiger Kalilauge, also einem
schufs von dieser, und kochte so lange unter allmählicher Zugabe
ıtigem Natriumamalgam, bis die Ammoniakentwickelung aufhörte,
—4 Stunden der Fall war. Weit besser führt man jetzt der-
ːtionen also in siedendem Äthylalkohol durch Natrium aus.

ɜht minderer Wichtigkeit als in Gegenwart von Wasser ist die
von Natriumamalgam in Gegenwart von Alkohol. Sie ermöglicht
erführung von Azokörpern in Hydrazokörper. So fügten NÖLTING
ɜAUX[3] zu einer heifsen Lösung von 15 g m-Azodimethylanilin
kohol nach und nach 150 g 3prozentiges Natriumamalgam, und
n Sieden, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelblich gefärbt
ınd man einen Strom von Kohlensäure oder Wasserstoff durch-
ert man nun $^2/_3$ des Alkohols ab, und fällt, wegen der Empfindlich-
razokörpers mit ausgekochtem Wasser. Man trennt vom Quecksilber,
ab, immer im Kohlensäurestrom, und wäscht zur Entfernung der
Natronlauge mit ausgekochtem Wasser. Der möglichst schnell
pier, dann im Vakuumexsiccator getrocknete Niederschlag von
methylanilin

$$C_6H_4(N(CH_3)_2)-N=N-C_6H_4N(CH_3)_2 + H_2 = (CH_3)_2N\,C_6H_4-NH-HN-C_6H_4N(CH_3)_2$$

ig Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt.

[1] 275. 15. — [2] *M. Ch.* 11. 510. — [3] *B.* 30. 2940.

BAUMANN und FRÄNKEL[1] stellten sich nach dem TIEMANN-R... Verfahren (siehe Seite 136) Dimethylgentisinaldehyd dar, den sie zu Di... gentisinalkohol reduzierten.

$$C_6H_3\begin{cases}O.CH_3(1)\\O.CH_3(4)\\CHO\ (5)\end{cases} + H_2 = C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\CH_2.OH\end{cases}.$$

Dazu wurden 20 g von ersterem in ca. 200 ccm Weingeist gelöst ... Natriumamalgam unter Abkühlung und häufigem Schütteln behandelt. ... beendigter Reduktion wurde mit Schwefelsäure angesäuert, und Äther ... hierauf ein Öl auf, dessen fraktionierte Destillation den Alkohol rein l...

CLAUS[2] trug in reines Bittermandelöl, das in dem 5—6 fachen G... nicht entwässerten Äthers aufgelöst war, einen Überschuſs von teig... Natriumamalgam ein. Es trat sofort energische Reduktion ein, durch ... der Äther ins Sieden geriet, weshalb stark gekühlt wurde, da die P... um so weniger gefäbt ausfielen, je niedriger die Temperatur gehalten ... war. Um zum Ziele führende Erfolge zu erreichen, wird man also bei ... Art des Arbeitens recht vorsichtig verfahren müssen.

c) Einwirkung in sauren Lösungen.

Als Säuren, mit denen man die zu reduzierenden Flüssigkeiten ... sind Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Kohlensäure in Betra... ziehen. Für Hydrierungszwecke übertrifft die Kohlensäure in ihrer Wi... keit die anderen bei weitem.

Auch beim Natriumamalgam wird, wie beim Natrium, durch d... stumpfung des entstandenen Natriumhydroxyds die Wirkung erhöht u... schleunigt.

Salzsaures Gas auf Natriumamalgam, das mit dem zu reduzi... Körper überschichtet ist, wirken zu lassen, ist eine seit langem nich... angewandte Methode.

So bekam LIPPMANN[3] auf diesem Wege nach dem Überschicht... flüssigem Amalgam mit Benzoylchlorid Benzylalkohol.

$$C_6H_5—COCl + H_2 = C_6H_5—CH_2.OH + HCl.$$

SAYTZEFF[4] benutzte später zur Reduktion des Succinylchlorids nic... salzsaures Gas, sondern Eisessig und 3 prozentiges Natriumamalga... aber der Eisessig direkt auf Succinylchlorid wirkt, verdünnte er i... Äther, was den Übelstand beseitigte. Succinylchlorid, Essigsäure u... triumamalgam wurde in den der folgenden Gleichung entsprechenden ... angewandt

$$\begin{matrix}CH_2—COCl\\|\\CH_2—COCl\end{matrix} + 6\,CH_3—COOH + 8\,Na = \begin{matrix}CH_2—CH_2.OH\\|\\CH_2—CH_2.OH\end{matrix} + 6\,CH_3—COONa + ...$$

[1] *Z.* 20. 220. — [2] *Ann.* 137. 92. — [3] *Z. Ch.* 1865. 700. — [4] *Ann.* ...

ıl 100—150 g Succinylchlorid zur Verarbeitung kamen. Die ırde mit dem zweifachen Volum Äther verdünnt, und in die Iischung kurz vor dem Anfange der Reaktion das Succinylrägen. Das Natriumamalgam befand sich in einem Kolben mit h durchbohrten Stopfen. Ein Hahntrichter ermöglichte das Einler zu reduzierenden Mischung, durch die zweite Durchbohrung pferstab als Rührer, die dritte Durchbohrung führte zu einem en durch die Reaktionswärme abdestillierenden Äther. Vor Beration wurde auch das Natriumamalgam mit Äther bedeckt, der in Eis gekühlt, und das Gemisch langsam zufliefsen gelassen. ununterbrochen gerührt, und schliefslich das ganze einen Tag sen. Dann wurde nochmals gerührt, bis das Entweichen von ıfgehört hatte. Der mit Äther durchtränkte Inhalt des Kolbens vom Quecksilber abgegossen, filtriert, und der Filterrückstand öllig erschöpft. Der Äther ergab dann bei fraktionierter Destilei ca. 200° siedenden Essigester des Butylenglykols.

thode ist später von ANSHCÜTZ und BEAVIS[1] zur Reduktion von nanilchlorid $C_{10}H_5Cl_4NO$ verwandt worden, und führte hier zum tersäurelaktam

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > N.C_6H_5,$$

bei Reduktionsversuchen mit Eisessig und Zinkstaub stets nur

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix} > N.C_6H_5$$

:en. Sie arbeiteten ganz nach SAYTZEFFS Vorschrift, und liefsen ltes Gemisch von 40 g Dichlormaleinanilchlorid und 130 g Eisknem Äther zum mit Äther übergossenen, in einer Kältemischung atriumamalgam fliefsen. Der Äther geriet dabei nicht ins Sieden. —6 Tage unter öfterem Rühren stehen, damit das entstandene ıt das Amalgam nicht am Reagieren hindert. Fraktionierte ergab auch hier hernach das unter 11 mm Druck bei 180° ktam, von dem nur 8,3 g erhalten wurden.

'ISCHER[2] hat in seiner grofsen Arbeit zur Synthese des Traubenig Laktone der Zuckergruppe in folgender Art in durch Schwefel:h angesäuerter Lösung reduziert.

ıkton oder der laktonhaltige Sirup wird in einer Schüttelflasche ı Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach an- zur beginnenden Eisbildung in einer Kältemischung gekühlt und leine Menge $2^1/_2$ prozentigen Natriumamalgams eingetragen. Beim nschütteln wird dieses rasch ohne Entwickelung von Wasserstoff Man fährt mit dem Zusatze des Amalgams unter dauerndem ıd zeitweisem Abkühlen fort, während durch häufigen Zusatz von

!95. 39. — [2] *B.* 23. 932.

verdünnter Schwefelsäure die Reaktion der Flüssigkeit stets sauer [illegible]
wird, bis gegen Ende der Operation Wasserstoff entweicht. Die Menge [illegible]
Natriumamalgams wird für den einzelnen Fall am besten empirisch [illegible]
probiert, indem man kleine Proben der Lösung, etwa 0,2 ccm, mit [illegible]
Flüssigkeit titriert. Das Maximum der Reduktion der Kupferlösung [illegible]
den Punkt, an dem die Reduktion unterbrochen wird. Reine Laktone [illegible]
etwa ihre 10—15 fache Menge an $2\,^1/_2$ prozentigem Amalgam.

Nach dem gleichen Verfahren hydrierte WISLICENUS[1] das Phloro[illegible]

$$\text{Phloroglucin (C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3\text{)} \quad \text{völlig zum} \quad \text{Cyklohexantriol (C}_6\text{H}_9(\text{OH})_3\text{)}$$

Cyklohexantriol oder Phloroglucit. Je 10 g Phloroglucin wurden in [illegible]
Wasser gelöst und im Verlaufe von 2—3 Stunden mit 400 g $2\,^1/_2$ prozentigem
Natriumamalgam unter stetem Schütteln und zeitweisem Kühlen [illegible]
Währenddessen wurde die Reaktion der Lösung durch verdünnte Sch[illegible]
säure annähernd neutral gehalten. Die vom Quecksilber abgegossene
neutralisierte Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt, wodurch
Phloroglucin und $1-1\,^1/_2$ g einer Substanz, die sich bei 280°, [illegible]
schmelzen, zersetzt, entfernt wurden. Die Lösung wurde dann unter
vermindertem Druck eingeengt, durch Versetzen mit reichlichen Mengen
Alkohol und Filtrieren vom ausgeschiedenen Natriumsulfat befreit und
mals der Destillation im Vakuum unterworfen. Nach diesem Verfahren
hält man einen gelblich gefärbten Sirup, der nach einigem Stehen [illegible]
Phloroglucit auskrystallisieren läfst.

Die Essigsäure und zwar in Gegenwart von Alkohol finden wir [illegible]
allgemein brauchbaren Methode TAFELS[2] zur Darstellung von Amin[illegible]
Hydrazonen zum Ansäuern der zu reduzierenden Flüssigkeit verwendet.

Phenylhydrazin tritt bekanntlich mit Aldehyden und Ketonen [illegible]
zu Hydrazonen zusammen, z. B. zum Acetonphenylhydrazon.

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}CO + H_2N-N.C_6H_5 = \frac{CH_3}{CH_3}{>}C=N-N.C_6H_5 + H_2O.$$

Indem nun bei der nachherigen Reduktion das Molekül des Hydrazons [illegible]
den beiden Stickstoffatomen reifst, bleibt ein Stickstoffatom am Rest des
bezw. Aldehyds haften, welches gleichzeitig durch die Reduktion [illegible]
Aminrest übergeht, so dafs in unserem Falle schliefslich nach der Gl[illegible]

$$\underset{\text{Acetonphenylhydrazon}}{\frac{CH_3}{CH_3}{>}C=N-N.C_6H_5} + H_4 = \underset{\text{Isopropylamin}}{\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH-NH_2} + NH_2.C_6H_5$$

das Aceton in Isopropylamin übergeführt ist.

Die Hydrazone werden dazu in der 10—20 fachen Menge Alkohol
löst oder suspendiert, und dann unter tüchtigem Schütteln kleine Po[illegible]

---

[1] *B.* 27. 357. — [2] *B.* 22. 1855.

gam und Eisessig eingetragen, so dafs letzterer stets in ziemlichem
vorhanden ist. Da die Reaktion mit starker Wärmeentwickelung
t und eine Temperatursteigerung die Ausbeuten verringert, so
; für wirksame Kühlung gesorgt sein. Kommen gröfsere Mengen von
nd Amalgam zur Verwendung, so wird das allmähliche Eintragen
verbunden mit fortwährendem Schütteln und Kühlen, überaus lästig.
deshalb besser einen Schüttelapparat. TAFEL hat stets genau
ges Amalgam und zwar meist das Doppelte der berechneten Menge
und die Zugabe der Agentien in der Weise geregelt, dafs immer
ssig auf einmal eingegossen und dann 250 g Amalgam allmählich
wurden. Die Temperatur konnte stetig beobachtet und leicht
-3^0 konstant gehalten werden. Wohl hauptsächlich dem letzteren
t die bei Anwendung eines Schüttelapparates bessere Ausbeute
n.

uer der Operation betrug bei Anwendung von 3500 g Amalgam
nden. Gegen das Ende der Reaktion scheidet sich stets essig-
n ab. Das Produkt wird direkt mit Natronlauge übersättigt und
Bei hochsiedenden Basen wurde im Ölbade bis 180^0 erhitzt und
erdampf durch die Masse geleitet, bis das Destillat nicht mehr
agierte.

rennung hochsiedender Basen vom nebenbei sich bildenden Anilin
das Wasserdampfdestillat mit Salzsäure oder Schwefelsäure genau
sieren und nach dem Einengen auf dem Wasserbade mit Äther
. Anilin ist bekanntlich ohne Einflufs auf Lackmuspapier. So
Anilin entfernt werden und gleichzeitig geht meist etwas Harz in
über, so dafs eine Lösung fast reinen Aminsalzes zurückbleibt.

ethode ist in gleicher Weise zur Gewinnung von Aminen aus
wendbar. So löste GOLDSCHMIDT[1] zur Gewinnung von Isopropyl-
cetoxim

$$\frac{CH_3}{CH_3}>C=NOH + H_4 = \frac{CH_3}{CH_3}>CH.NH_2 + H_2O.$$

m in 30 ccm Alkohol und unterwarf sie der Einwirkung von 160 g
igem Natriumamalgam und 14 g Eisessig. Der Zusatz des Amal-
des Eisessigs erfolgte auch hier in der Weise, dafs die Lösung
ssiven Zusatz von Eisessig stets sauer erhalten wurde. Die
von 40^0 erwies sich als die vorteilhafteste. Nach Beendigung
ion wurde die Reaktionsmasse mit Wasser verdünnt, vom Queck-
gossen und mit Natronlauge versetzt, worauf solange destilliert
noch basisch riechende Dämpfe übergingen. Die Dämpfe wurden
verdünnter Salzsäure gefülltes Gefäfs geleitet. Die salzsaure
hinterliefs beim Eindampfen eine weifse, zerfliefsliche Krystallmasse,
es Isopropylamin war.

Reduktionsmethode ermöglicht somit ganz allgemein den Ersatz
uppe CO und der Aldehydgruppe COH durch den Rest $CH_2—NH_2$.
r Darstellung des Phenylpropylamins verfuhren MICHAELIS und
was abweichend. Da die Ausbeute sehr gut war, geben wir auch
le wieder.

. 728. — [1] *B.* 26. 2160.

Das Cinnamylidenphenylhydrazon wird leicht durch Zusammen[illegible] gleicher Moleküle Zimmtaldehyd und Phenylhydrazin in alkoholischer L[illegible] gewonnen und scheidet sich sofort unter Erwärmung als schwefelgelbes, krystallinisches Pulver aus. Zur Gewinnung des Phenylpropylamins [illegible] am besten 60 g des rohen Hydrazons $C_6H_4—CH{=}CH—CH{=}N—NH$[illegible] in 500 ccm Alkohol und 150 ccm Eisessig aufgeschlemmt und bei 40[illegible] 48 g Natrium in Form von zweiprozentigem Amalgam unter beständ[illegible] Rühren mit Hilfe einer kleinen Turbine langsam eingetragen. Nach be[illegible] Reduktion destilliert man den Alkohol ab, scheidet durch Natronlauge [illegible] Gemenge von Phenylpropylamin und Anilin

$$C_6H_4—CH{=}CH—CH{=}N—NH.C_6H_5 + H_6$$
$$= C_6H_4—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2 + H_2N.C_6H_5$$

ab und setzt zu diesem verdünnte Schwefelsäure bis zum Verschwinden [illegible] alkalischen Reaktion. Das freie Anilin wird dann durch Ausschütteln [illegible] Äther entfernt und das Phenylpropylamin aus dem schwefelsauren Salz [illegible] Alkali ausgeschieden. 100 g Zimtaldehyd liefern 47 g der reinen Bas[illegible]

Hier wird somit außer der Sprengung des Moleküls zwischen den [illegible] stoffatomen auch noch die aus der Zimmtsäure stammende Doppelbind[illegible] durch Wasserstoffanlagerung gesättigt.

Wir kommen nunmehr zu der Methode, bei der die Leistungsfähig[illegible] des Natriumamalgams als Hydrierungsmittel am glänzendsten zur Gel[illegible] kommt. Sie ist aber nur für in Gegenwart von Alkalibikarbonat lö[illegible] Substanzen anwendbar, und besteht im Durchleiten von Kohlensäure d[illegible] die Lösung während der Wirkungsdauer des Natriumamalgams.

Ashan,[1] von dem das Verfahren herrührt, sagt zu seiner Begründ[illegible] dafs, wenn man z. B. das Natriumsalz der Benzoesäure mit Natriumamal[illegible] in wässeriger Lösung kocht, findet allerdings Hydrierung statt, allein [illegible] Reaktion verläuft um so träger, je mehr Alkali sich in der Lösung ansam[illegible] Zeitweiliges Abstumpfen desselben mit Mineralsäuren hilft wenig, das Amal[illegible] wird dann wohl rascher verzehrt, aber der Wasserstoff wird nicht fixiert. [illegible] gegen geht die Hydrierung schnell und vollständig vor sich, wenn man [illegible] entstehende Alkali fortwährend durch Kohlensäure bindet.

Ja, es ist nach späteren Autoren gut, der Flüssigkeit von vornh[illegible] etwas Natriumbikarbonat zuzusetzen. Denn wenn es zur Bildung fre[illegible] Alkalis kommt, pflegen sich neben den Reduktionsprodukten leicht [illegible] störende sirupöse Kondensationsprodukte zu bilden.

Da bei der Schwerlöslichkeit des Natriumbikarbonats leicht Verstopf[illegible] des die Kohlensäure zuleitenden Rohres eintreten kann, ist es gut, an [illegible] einen Trichter zu befestigen, dessen weite in die Lösung tauchende Öffn[illegible] diesem Übelstande vorbeugt.

Zur Hydrierung der Benzoesäure löste er 250 g Benzoesäure in 250 c[illegible] 10 prozentiger Sodalösung, brachte die Lösung in einen starkwandigen [illegible] Luftkühler versehenen Kolben, der in ein zu vollem Kochen gebrach[illegible] Wasserbad eingesenkt war. Das Natriumamalgam in einer Menge von 2500 [illegible] wurde in Portionen von 300—400 g zugesetzt. Durch ein weites Glas[illegible]

[1] *B.* 24. 1865.

fortwährend ein schwacher Strom von Kohlendioxyd in die
et. Es wird fast aller Wasserstoff fixiert. Von Zeit zu Zeit ist
zerflossene Quecksilber zu entfernen und auch kleine Mengen
ɪuzusetzen, wenn kohlensaures Natrium auskrystallisieren sollte.
; Stunden ist die Reaktion zu Ende, was man daran erkennt,
ine Probe der Flüssigkeit nach dem Ansäuern eine Säure aus-
auch nach mehrstündigem Stehen in der Kälte flüssig bleibt.
hierbei noch Krystalle absetzen, so muſs die Operation fort-
n.
ige Säure ist nicht das einzige Produkt der Hydrierung. Schon
ɪm ersten Eintragen des Amalgams bemerkt man den Geruch
hyd in den entweichenden Dämpfen, und nach beendigter Ein-
t man einzelne Öltröpfchen auf der alkalischen Flüssigkeit
welche aus Benzylalkohol und einer in glänzenden Blättern
den Substanz bestehen. Während nun diese neutralen Körper
ınge bilden, wenn man in saurer Lösung nach HERRMANN
die Menge der Hydrobenzoesäure auf einige Prozente hinunter-
diese hier das Hauptprodukt. ASHAN hat aus 50 g Benzoe-
schiedenen Darstellungen 32—35 g von der öligen Säure, aller-
produkt, erhalten, was einer Ausbeute von 60—70 % ent-

'etrahydrosäure, welche sich unter diesen Umständen bildet, zu
die heiſse Lösung vom Quecksilber getrennt, mit Wasser ver-
hlt und mit Äther gut ausgeschüttelt, wodurch die neutralen
ɪrnt werden. Nachher wird sie mit Schwefelsäure schwach an-
Abscheidung von Kieselsäure einige Stunden stehen gelassen,
ıgesäuert und nach dem Sättigen mit Kochsalz zweimal aus-
h dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium und
ɪs Äthers bleibt die Tetrahydrosäure als schwach gelbliches Öl
es nicht erstarrt, schwerer als Wasser ist, und einen baldrian-
Geruch besitzt. Ihr soll immer noch etwas Benzoesäure bei-
, die ihr nach längerem Stehen eine butterartige Konsistenz
löst sie deshalb nochmals in Sodalösung,[1] und hydriert sie
der angegebenen Weise, bis eine Probe eine auch nach mehreren
ig bleibende Säure abscheidet.
i sei bemerkt, daſs man auf drei Arten von ihr aus zur Hexa-
ure kommt. Die erste Methode ist die, daſs man sie Brom-
ddieren läſst, was sie unter Aufhebung der letzten in ihr
Doppelbindung leicht thut, und dann in der Pentahydrobrom-
las Bromatom durch Wasserstoff ersetzt. Man erreicht dieses
ɪn der Säure in Sodalösung und Schütteln mit Natriumamalgam

iten Methode zufolge läſst man sie nach ASHAN[2] in Chloroform
tome Brom addieren, und ersetzt diese hernach mittels Natrium-
ch Wasserstoff.
addiert sie auch die zwei Wasserstoffatome, wenn man sie sechs
Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und Phosphor auf

71. 235. — [2] *Ann.* 271. 260.

200⁰ erhitzt. Die letzte Methode verlangt also das Arbeiten im
schlufsrohr.)

Es ist zweifelhaft, ob das Arbeiten bei der Siedetemperatur des W
bades immer angebracht sein wird. So teilt v. BAEYER[1] mit, dafs die
duktion der Isophtalsäure genau nach dieser Methode zu öligen Prod
führt, welche ihre Entstehung offenbar einer Reduktion der Karboxyle
danken. Dagegen erhält man, wenn man bei einer Temperatur von 40
50⁰ arbeitet, krystallisierte Produkte.

Zur Darstellung der Dihydronaphtoesäure löste BESEMFELDER[2] 10
Naphtoesäure in Kaliumkarbonat und Wasser, gab 150 g 3 prozentiges Natrium-
amalgam zu und kühlte während des Kohlensäuredurchleitens in einer K
mischung derart, dafs die Salzlösung nicht zum vollen Gefrieren kam.

Einem Patent[3] zufolge werden zur Reduktion des Resorcins C_6H_4
zum Dihydroresorcin $C_6H_4 . H_2 < {OH \atop OH}$ 100 g Resorcin in einem Liter W
gelöst und in die siedende Lösung unter gleichzeitigem Durchleiten
Kohlensäure nach und nach 5 kg 2 prozentiges Natriumamalgam einget
Die farblose klare Lösung wird sodann zur Entfernung von unverände
Resorcin mit Äther ausgeschüttelt, hierauf mit Schwefelsäure anges
filtriert und wiederum mit Äther geschüttelt, welcher nun das Dihydrore
aufnimmt. Nach seinem Abdestillieren hinterbleibt es als ein allm
krystallisierender Sirup.

Diese Methode wirkt also auf ringförmige Atomkomplexe stark hy
rend, ohne Hydroxyle zu reduzieren, ja sie veranlafst geradezu die g
zeitige Überführung von Ketongruppen in sekundäre Alkoholgruppen, wie
aus folgendem Reduktionsergebnis ersehen.

Inosit ist nach MAQUENNE ein Zucker $C_6H_{12}O_6$ mit geschlossener K
sonach das Hexamethylenderivat.

C<H/OH; H/HO>C; C<H/OH; H/HO>C; C<H/OH; C<H/OH

FISCHER[4] hat aber darauf hingewiesen, dafs man gegenwärtig als Zucker
noch Aldehyd- und Ketonalkohole bezeichnen kann. Infolgedessen sind gegen-
wärtig Inosit und ebenso Quercit, sowie auch der synthetische Chinit,
dessen Gewinnung wir jetzt kommen, nicht als Zucker, sondern als hydrierte
Phenole anzusehen.

Den Aufbau des Chinits von der Bernsteinsäure aus hat v. BAEYER[5]
folgender Art bewirkt. Durch Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat
auf Bernsteinsäureäthylester erhält man den Succinylobernsteinsäureester.
(Dieser ist sozusagen der Acetessigester der zweibasischen Bernsteinsäure.)

---

[1] *Ann.* 276. 258. — [2] *Ann.* 266. 188. — [3] *D. R.-P.* 77317.
[4] *B.* 27. 3206. — [5] *B.* 25. 1038.

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_2-CO-CH-COO.C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad\;\; | \\ C_2H_5.COO-CH-CO-CH_2 \end{array}$$

Verbindung zu erhaltende freie Succinylobernsteinsäure verliert die Elemente der Kohlensäure, was zum Diketohexamethylen

$$\begin{array}{c} CO \\ H_2C \diagup \quad \diagdown CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ H_2C \diagdown \quad \diagup CH_2 \\ CO \end{array}$$

Zeit war vergeblich versucht worden, durch Reduktion dieses hylens mittels Natriumamalgam zu seinem Glykol zu kommen. nur gummiartige Substanzen erhalten, welche offenbar einer laufenden Kondensation ihren Ursprung verdanken. Trotzdem das Diketohexamethylen zu diesem Glykol, dem einfachsten ne von MAQUENNE, reduzieren. Dieses Glykol bekam den , erinnernd an das Chinon. Und zwar läſst es sich zu ihm rfolges der älteren Versuche mittels Natriumamalgam reduzieren, Flüssigkeit nie alkalisch werden. Um dies zu verhindern, wird nherein Natriumbikarbonat hinzugefügt, und während des Einatriumamalgams, das anfangs in kleinen Portionen hinzugesetzt ker Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet. Bei An-5 g Keton und 260 g 3 prozentigem Natriumamalgam ist die ca. 7 Stunden beendigt. Aus dem so erhaltenen Glykol, welches nach in den zwei möglichen geometrischen Formen auftritt, werer lösliche Teil leicht durch Umwandlung in das prächtig le Diacetylderivat $C_{10}H_{16}O_4$

$$\begin{array}{c} H \qquad O.C_2H_3O \\ \diagdown \;\diagup \\ C \\ {H \atop H}\!>\!C \diagup \quad \diagdown C\!<\!{H \atop H} \\ | \qquad\quad | \\ {H \atop H}\!>\!C \diagdown \quad \diagup C\!<\!{H \atop H} \\ C \\ \diagup \;\diagdown \\ H \qquad O.C_2H_3O \end{array}$$

g des letzteren mit Barytwasser im reinen Zustande erhalten

d) In Gegenwart von Äther.

[1] löste, um vom Naphtalinsulfochlorid zur Naphtalinsulfinsäure

$$C_{10}H_7-SO_2Cl + H_2 = C_{10}H_7-SO_2H + HCl,$$

Chlorids in absolutem Äther unter Rückfluſskühlung, und trug

01.

Natriumamalgam in kleinen Portionen bis zum Überschufs ein. Das Eli
wurde so lange unterhalten, bis die Lösung beim Verdunsten keinen R
stand hinterliefs, was nach 10—12 Stunden der Fall ist. Hierauf des
man den Äther ab, löst den Rückstand in Wasser, worauf Salzsäure
die Naphtalinsulfinsäure aus ihrem Natriumsalz abscheidet. Siehe aber
die Reduktionsmethode mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung.

Natriumbisulfit siehe Schweflige Säure.

Natriumhydrosulfit.

Die beste Herstellung des Natriumhydrosulfits in gelöstem und fest
Zustande ist bisher nicht in die Lehrbücher übergegangen, sie sei daher
hier wiedergegeben.

Die Darstellung von Hydrosulfit gründet sich bekanntlich auf der E
wirkung von Zink, Zinkstaub oder einem anderen Reduktionsmittel a
Bisulfitlösung. Dazu werden die genannten Substanzen miteinander gemi
und umgerührt. Eine Einwirkung findet wahrscheinlich folgender Art auf
Bisulfit statt:

$$3\,NaHSO_3 + Zn = NaHSO_2 + ZnNa_2(SO_3)_2 + H_2O.$$

Aber aufser dem Natriumhydrosulfit und dem Natriumzinksulfit bildet
auch stets Zinkoxyd, wahrscheinlich nach der Gleichung

$$2\,NaHSO_3 + Zn = ZnO + Na_2SO_3 + H_2SO_2.$$

Jedenfalls kann theoretisch nicht viel mehr als ein Drittel der vorhand
schwefligen Säure in Hydrosulfit umgewandelt werden. BERNTHSEN hat b
versucht, die Ausbeute an ihm durch allmähliche Zugabe von Salzsäure
Essigsäure zu erhöhen. GROSSMANN[1] hat aber in dem ihm patentierten
fahren gezeigt, dafs, wenn man speziell Schwefelsäure anwendet, die Aus
um 40 % erhöht wird, indem die zugesetzte Schwefelsäure das nach
obigen zweiten Gleichung entstehende neutrale Sulfit wieder in saures
verwandelt, somit von neuem der Überführung ins Hydrosulfit zugängig

Die Konzentration der Sulfitlösung wird am besten so gehalten, da
10—20 % schweflige Säure enthält. Das Gefäfs, in dem die Reaktion
geführt wird, ist mit einem Rührwerk versehen, und zum Zuflufs der Sch
säure ein Rohr angebracht, das nahe bis an den Boden geht, so dal
sich entwickelnde schweflige Säure von der darüber stehenden Schicht abso
wird. Die Schwefelsäure ist am besten ungefähr 10 prozentig. Schwefel
und Zinkstaub setzt man portionsweise zu, und hört damit auf, wen
Titration keine Zunahme mehr an Hydrosulfit in der Lösung ergiebt.

Auch dieses Verfahren gestattet nicht die Darstellung des Natriuml
sulfits in fester Form, welche schon SCHÜTZENBERGER[2] durch Alkohol
versucht hat. Die vielversuchte Lösung der Aufgabe gelang erst im
1899[3] auf dem Wege, dafs man die auf 50—60° erwärmte Lösung
Natrium- oder Ammoniumhydrosulfit mit Kochsalz sättigte. Man stellt z. B

---

[1] *D. R.-P.* 84507 (1894). — [2] *Ann.* 208. 164. — [3] *D. R.-P.* 112483.

Natriumhydrosulfitlösung in der Weise dar, daſs man 28,4 kg von 40° B. mit 34 kg einer konzentrierten wässerigen schwef-m etwa 10% SO_2-Gehalt vermischt, alsdann unter Kühlung ub allmählich hinzufügt und durch Kühlung dafür sorgt, daſs r zwischen 30 und 40° bleibt. Nachdem aller Zinkstaub ein-ührt man noch einige Zeit und läſst dann 1—2 Stunden stehen. tzt man die Flüssigkeit mit Kalkmilch, die aus 4,2 kg ge-t und 20 Litern Wasser bereitet ist, und rührt gut um. Man luſs noch mindestens 6 Stunden stehen und filtriert sodann. so erhaltenen Lösung werden in einem geschlossenen Gefäſse rwärmt und dann mit 24 kg Kochsalz versetzt. Durch Rühren dessen vollständige Lösung, worauf alsbald die Abscheidung riumhydrosulfits beginnt, das unter möglichstem Luftausschluſs d.

l später hat GROSSMANN[1] ein Verfahren zur Herstellung von ılfit und von Doppelsalzen desselben angegeben, woran sich schlossen, die eine möglichst vollkommene Überführung der ıure in Hydrosulfit ermöglichen.

ültige Gewinnungsweise von Hydrosulfiten in fester Form brachte Beobachtung,[3] daſs man lösliche Hydrosulfitsalze aller Art, , Magnesiums, Chroms, welche man durch Einwirkung von die Bisulfitsalze erhält, ebenfalls auszusalzen vermag, wobei sich ɔn der allgemeinen Formel $Me^{I}NaS_2O_4$ bilden, die im Wasser ınd luftbeständig sind.

ı bekannt ist die stark reduzierende Kraft des Hydrosulfits auf technische Verwertung zur Herstellung einer Indigküpe ge-Sonst ist seine Benutzung als Reduktionsmittel noch eine recht Das kann sich aber von jetzt ab leicht ändern, nachdem die re in fester Form zu Gebote stehen, so daſs man bequem mit Mengen dieses starken Mittels arbeiten kann.

.[4] erhält einen Farbstoff durch Reduktion von Dinitroresorcin efligsaurem Natrium, indem er 3 Teile Dinitroresorcin in Teig-m Wassergehalt von 25% in ein mit Rührwerk versehenes und nach und nach 1 Teil einer Lösung von hydroschweflig-ım zusetzt, die durch Reduktion von Natriumbisulfit durch ink erhalten wird. (Er behandelt hierzu 75 Liter Natrium-von 25° B. während 2½—3 Stunden mit 10 kg Zink). Die l beständig gerührt, wobei die Wärme bis auf 57° steigt, welche bis zur Beendigung der Reaktion beibehält, was etwa 1 Stunde Die resultierende, den neuen Farbstoff enthaltende Lösung hat aune Farbe.

Natriummethylat.

Mitteilungen von NÖLTING und FOURNAUX[5] folgt, daſs bei der Re-Nitromethylanilins mit Eisen und Salzsäure Dimethyl-m-phenylen-

113949. — [2] *D. R.-P.* 119676. — [3] *D. R.-P.* 125808 (1901).
54615. — [5] *B.* 30. 2932.

diamin entsteht, was auch schon GROLL[1] festgestellt hatte. Schwächere
tionsmittel liefern dagegen folgende Produkte: Alkoholische Kalilauge ein
menge von m-Azoxy- und m-Azo-Dimethylanilin, Zink in alkalisch-alko
Lösung dasselbe Gemenge, oder m-Hydrazodimethylanilin, Natrium
ebenso. Natriummethylat, das in verdünnter Lösung nicht reagiert, liefert
äußerster Konzentration glatt m-Azoxydimethylanilin. (Beim Behandeln
m-Azokörpers mit Zinnsalz, oder des Hydrazokörpers mit Säure erhält
ein Tetramethyldiamidobenzidin neben Dimethyl-m-phenylendiamin und
dritten, nicht genauer charakterisierten Base.)

Beim Behandeln von m-Nitrodimethylanilin mit schwachen Redukti
mitteln bildet sich wohl fast stets das Azoxyderivat, jedoch gleichzeitig
dem Azokörper, von dem es wegen der großen Ähnlichkeit beider sehr
zu trennen ist. Deshalb suchten sie nach einer Methode, nach welcher
Azoxykörper allein erhalten wird. Als solche erwies sich nach zahlr
Versuchen also die Reduktion mit Natriummethylat in höchst konzentr
Lösung, wobei der Azoxykörper in fast quantitativer Ausbeute
bildet.

20 g m-Nitrodimethylanilin werden dazu mit einer Lösung von
Natrium in 50 g Methylalkohol zunächst auf 100°, dann, zur Verjagung
Alkohols, auf 125° erhitzt, bis ein homogener Brei entstanden ist. Man
hitzt noch eine Stunde auf dem Wasserbade, wobei man durch Rühren
eventuelles Nachgießen von Alkohol die Masse vor vollständigem Eintrock
bewahren muß. Zu diesem Zwecke wurde ein geradwandiger Porzellanbe
mit einem Stopfen verschlossen, durch den ein T-Rohr geführt war. D
dessen seitliche Öffnung entweichen die Dämpfe, während das obere E
wiederum durch einen Stopfen verschlossen ist, durch den ein unten g
krümmter, oben mit Handhabe versehener Glasstab geführt wird.

Nach Beendigung dieser Operation wird mit Wasser versetzt, das
geschiedene m-Azoxydimethylanilin,

$C_6H_4 \cdot N$——$N \cdot C_6H_4$,
$(CH_3)_2N$ O $N(CH_3)_2$

abfiltriert, gewaschen, und aus Alkohol, Benzol oder Ligroin umkrystalli
In Wasser ist es unlöslich, mit Wasserdämpfen ein wenig flüchtig.

Natriumsulfid siehe Schwefelwasserstoff.

Oxalsäure.

Wir führen hier die Oxalsäure als Reduktionsmittel an, obgleich
bisher für organische Zwecke keine Verwendung gefunden hat. Der
veranlassende Grund liegt in den ganz neuerdings von VÈZES[2] veröffentl

[1] *B.* 29. 198.
[2] *Ch. Z.* 1899. 1. 18.

betreffend die Darstellung von Kaliumplatinchlorür aus dem Kalium-
Erst im Jahre 1898 ist es ihm gelungen, diese Überführung,
dahin so viel mit recht geringem Erfolge gearbeitet worden ist,
es Oxalats zu einer quantitativen zu machen. Gab er nämlich
iumplatinchloridlösung zwei Molekül neutrales oxalsaures Kalium
$_2$O, so bildete sich ein Platinsalz von der Formel PtC_2O_4 +
welchem das Platin also als Chlorür vorhanden ist. Daraufhin
lie Lösung nur mit einem Molekül oxalsaurem Kalium, und erhielt
sondern durch längeres Kochen nach der Gleichung

$$PtCl_4.2KCl + K_2C_2O_4 = PtCl_2.2KCl + 2KCl + 2CO_2$$

chlorkalium in quantitativer Ausbeute. Hieraus geht hervor, daſs
re Kalium schrittweise wirkt. Dieses mag es vielleicht für die
ezw. die Dehalogenierung mancher organischer Verbindungen, die
estimmten Punkte anhalten soll, zu einem recht brauchbaren
chen.
ist wohl die verhältnismäſsige Beständigkeit der Oxalsäure in
r Schwefelsäure in Betracht zu ziehen, in der sie doch erst in
peratur in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser zerfällt, und so
vielleicht auch als Reduktionsmittel bei solchen Körpern sich
rweisen, deren Reduktion in ihrer Lösung in konzentrierter
re bei höherer Temperatur vorgenommen werden soll, wobei Bor-
chutzmittel für Hydroxylgruppen dienen mag.

Palladiumwasserstoff.

sten Reduktionsversuche in Gegenwart von Palladiumwasserstoff
AHAM[1] beschrieben, welcher auf diese Weise Ferrisalze in Ferro-
wässerige Lösungen von Chlor bezw. Jod in Lösungen von Chlor-
asserstoffsäure umgewandelt hat. Weiterhin hat SAYTZEW[2] Ver-
cht, organische Verbindungen durch Wasserstoff in Gegenwart von
zu reduzieren und so Benzoylchlorid in Benzaldehyd, Nitrobenzol
ergeführt. Jedoch waren die erzielten Ausbeuten äuſserst minimal,
Grund hierfür darin zu finden, daſs bei diesen Versuchen das
auf 150—220° erwärmt wurde, d. h. auf eine Temperatur, bei
Einwirkung von Wasserstoff auf Palladium nicht mehr statt-

vorigen Auflage äuſserte sich im Jahre 1893 Verfasser deshalb
„SAYTZEFFS Arbeiten beweisen die stark reduzierende Kraft des
stoff beladenen Palladiums. Er führte mittels desselben z. B.
in Anilin über. Die Methode läſst an Bequemlichkeit alles zu
brig.“ Weitere Angaben zu machen, schien damals unnötig; da-
etzt die passend abgeänderte Methode das beste Verfahren zur
ierung gewisser Alkohole.
r Reduktion von Jodiden und Bromiden ringförmiger vollständig

Suppl. 5. 57. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 6. 128.

hydrierter Alkohole zu den ihnen entsprechenden Kohlenwasserstoffen nämlich ZELINSKY[1] alle bekannten Reduktionsmethoden in Anwendung gebracht, ohne bei irgend einer derselben zufriedenstellende Resultate zu zielen. Die Anwendung von Palladium erst ermöglichte ihm die Lösung der Aufgabe.

Er führt die Reduktion in folgender Weise aus: Feinkörniges Zink Zinkspäne werden zunächst mit Alkohol gewaschen, alsdann mit verdünnter Schwefelsäure übergossen. Sobald eine lebhafte Wasserstoffentwickelung begonnen hat, wird die Schwefelsäure dekantiert, das Zink mit Wasser ausgewaschen und alsdann zu dem unter Wasser befindlichen Zink eine etwas Salzsäure angesäuerte 1—2 prozentige Palladiumchlorürlösung. Das Zink bedeckt sich sofort mit einer dünnen Schicht Palladiummohr, fest an demselben haftet. Das so erhaltene Zink mit dünnem Palladiumüberzug, also das Zink-Palladium, wird von der Flüssigkeit befreit, und Alkohol gewaschen und getrocknet, sofern die Reaktionsbedingungen verlangen.

An einem Rückflufskühler wird sodann ein mit Tropftrichter versehener Kolben befestigt, der zu $^1/_3$ mit Zink-Palladium gefüllt ist. Hierauf bringt man soviel absoluten Methyl- oder Äthylalkohol hinzu, dafs ein Teil des Zink-Palladiums aus der Flüssigkeit hervorragt. Durch den Trichter wird nunmehr tropfenweise bei 0° gesättigte Salzsäure zugefügt. Hierbei wird zunächst der entstehende Wasserstoff vom Palladium lebhaft absorbiert, bald darauf beginnt jedoch die Abscheidung von freiem Wasserstoff. Dieses ist nun der Zeitpunkt, wo das zu reduzierende Jodid oder Bromid in kleiner Menge eingetragen werden mufs; sobald die Reaktion nachläfst, wird eine weitere Portion Salzsäure und hierauf eine kleine Menge des Jodids bzw. Bromids zugefügt, indem man nur dafür Sorge trägt, dafs die Reaktion nicht lebhaft verläuft. Da der entstehende Kohlenwasserstoff von dem Wasserstoffstrom fortgerissen werden kann, ist es ratsam, das andere Ende des Rückflufskühlers mit einer abgekühlten Alkohol enthaltenden Waschflasche zu verbinden.

Die Reaktion verläuft bei gewöhnlicher Temperatur glatt, ein Erwärmen auf 100° schadet jedoch nicht, wenn nicht hierbei durch Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure, je nach der Natur des angewandten Jodids oder Bromids, die Entstehung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu befürchten ist. Nach zwei bis drei Stunden ist sie beendet. Der gebildete Kohlenwasserstoff scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit aus und wird abgehoben, während die wässerig-alkoholische Lösung mit Wasserdampf aus demselben Reaktionskolben destilliert wird, um die gelösten Anteile des Kohlenwasserstoffs zu gewinnen. Die Ausbeute an gesättigtem Kohlenwasserstoff beträgt 70—75% der theoretisch berechneten Menge.

In dem Kolben hinterbleibt Zink-Palladium, welches zur Entfernung des gebildeten Zinkoxyds mit verdünnter Salzsäure und mit Alkohol gewaschen wird und alsdann wieder zur Reduktion geeignet erscheint.

Er hat auf diesem Wege z. B. das Dijodid des Dimethylchinits (siehe Seite 999) in den zugehörigen Kohlenwasserstoff, das Hexahydroparaxylol übergeführt.

---

[1] *B.* 31. 3203.

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} J \quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ H_2C \qquad CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ H_2C \qquad CH_2 \\ C \\ \diagup\ \diagdown \\ J \quad CH_3 \end{array} & + H_4 = & \begin{array}{c} H \quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ H_2C \qquad CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ H_2C \qquad CH_2 \\ C \\ \diagup\ \diagdown \\ H \quad CH_3 \end{array} + 2HJ. \end{array}$$

'de in einem Kolben am Rückflußkühler trockenes Zinkpalladium
ngen Menge Methylalkohol übergossen, alsdann etwas konzen-
re zugefügt und hierauf durch den Scheidetrichter in wechseln-
e in kleinen Mengen 40 g Dijodid und konzentrierte Salzsäure
)ie Reduktion ging sehr rasch von statten, auf der Oberfläche
t schied sich der Kohlenwasserstoff ab, und zum Schluß wurde
ndiges Kochen auf dem Wasserbade die Reaktion zu Ende ge-
demselben Kolben wurde der gebildete Kohlenwasserstoff mit
n übergetrieben und hierbei 8 g des rohen Kohlenwasserstoffs
: fast ohne Rückstand zwischen 118—123° überdestillierte. Die
Fraktion zeigte noch einen angenehm aromatischen Geruch, der
ingen Menge ungesättigten Kohlenwasserstoffs herrühren mochte,
handlung mit konzentrierter Schwefelsäure verschwand er völlig.
lroxylol wurde schließlich mit verdünnter Soda- und einprozen-
permanganatlösung behandelt, getrocknet und über Natrium
vorauf es sich als rein erwies.

Phenylhydrazin.

luzierende Wirkung des Phenylhydrazins ist zuerst von BAEYER
den. HALLER[1] gelangte mit seiner Hilfe vom Pseudokumidin
kumol. ZINCKE[2] führte mit ihm Chinon in Hydrochinon über.
RIS[3] bemerkten gelegentlich ihrer Versuche, das damals noch
gewinnbare o-Nitroanilin[4] auf bequemem Wege aus o-Nitrophenol
u machen, daß sowohl die Ortho- wie die Paraverbindung heftig
ıydrazin reagieren. BARR[5] fand dann im Verfolg dieser Be-
als er Nitrophenol mit 2 Mol. mit Xylol verdünntem Phenyl-
em Doppelten der Theorie) erwärmte, daß unter heftiger Gas-
; eine Umsetzung eintrat, infolge welcher beim Erkalten Krystalle
ie sich als Amidophenol erwiesen: es war also die Nitro- in die
e übergegangen.
L[6] fand die gewöhnlichen Reduktionsmittel dem Farbstoff
, gegenüber von kaum bemerkbarer Einwirkung. Erhitzte er ihn
henylhydrazin, welches mit Xylol verdünnt war, so trat bei 120°
ng eine lebhafte Stickstoffentwickelung ein, und alsbald schied
farblosen Blättchen krystallisierender Körper ab. Bei der Reaktion

. 92. — [2] *B.* 18. 787. — [3] *B.* 19. 1754.
. 985 und *D. R.-P.* 66060. — [5] *B.* 20. 1498. — [6] *B.* 23. 186.

spaltete sich das Phenylhydrazin quantitativ in 1 Mol. Benzol, 2 St[illegible] und 2 Wasserstoffatome, welch letztere sich dem Farbstoffe zuaddierten [illegible] ihn in die Leukobase $C_{18}H_{14}N_2O_2$ überführten. Anilin und Ammoniak [illegible] nicht auf.

Die Brauchbarkeit des Phenylhydrazins als Reduktionsmittel ist [illegible] gemein aber erst durch die ausführlichen Arbeiten WALTERS[1] bekannt [illegible] worden. Bei den Reduktionen zerfällt auch nach ihm das Phenylhy[illegible] in Benzol, Stickstoff und den für den Prozeſs nötigen Wasserstoff. [illegible] Reaktion bildet nach WALTER zweifelsohne ein Unikum in der chemi[illegible] Litteratur. Ausgangspunkt für seine Arbeiten wurde die Beobachtung, [illegible] Phenylhydrazin auf Azobenzol unter Bildung von Hydrazobenzol einwirkt.

Die aromatischen Nitrokörper werden durchweg leicht und glatt in [illegible] entsprechenden Amine verwandelt. Der Reduktionsvorgang, der stets [illegible] erhöhter Temperatur eintritt — obgleich auch schon bei Wasserbadtemp[illegible] eine gleichmäſsige, wenn auch langsame Stickstoffentwickelung die [illegible] gehende Einwirkung erkennen läſst — soll nach ihm unter allen Umst[illegible] nur unter Entstehung von Aminen verlaufen, entsprechend der Gleichung:

$$R{-}NO_2 + 3C_6H_5.NH{-}NH_2 = R{-}NH_2 + 3C_6H_6 + 2H_2O + 6N.$$

Die Ausbeute an Amin ist meist sehr gut, häufig quantitativ, und giebt [illegible] Menge des auftretenden Stickstoffs, die leicht volumetrisch zu bestim[illegible] ist — sofern in geeigneten Autoklaven, als welche WALTER besonders [illegible] PFUNGSTschen (siehe Seite 87) empfiehlt, gearbeitet werden kann — [illegible] Anhaltspunkt, wie weit die Operation vorgeschritten ist. Modifiziert wird [illegible] Verlauf der Zersetzung des Phenylhydrazins durch anwesende saure Grupp[illegible] innerhalb des zu reduzierenden Nitrokörpers, indem durch diese ebenfalls [illegible] bestimmte Menge des Phenylhydrazins unter Bildung von Ammoniak [illegible] legt wird.

Bei Verwendung von weniger als 3 Mol. Phenylhydrazin auf eine [illegible] gruppe könnte man die Bildung von Zwischenstufen zwischen Nitroverbindungen und Aminen erhoffen, doch konnte WALTER solche nicht erhalten, siehe [illegible] weiterhin die Arbeit von SCHMIDT und GATTERMANN.

Wesentlich komplizierter als auf aromatische Körper verläuft die Ein[illegible] wirkung des Phenylhydrazins auf aliphatische Verbindungen. Beim Erhi[illegible] von 15 g Salpetersäureester mit 30 g Phenylhydrazin explodierte der Autokla[illegible] derartig, daſs das ganze Laboratoriumsgebäude erschüttert wurde.

Mischt man zur Anilindarstellung 3 Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. Nitrobenzol, so färbt sich die Flüssigkeit dunkel. Beim Erhitzen der Misch[illegible] auf dem Wasserbade ist nur eine geringfügige Einwirkung zu konstatieren, die sich durch eine sehr schwache Gasentwickelung dokumentiert. Sie wird lebhafter beim höheren Erhitzen, freilich wird das Auftreten von sich ab[illegible] scheidendem Wasser recht lästig. Es erweist sich daher praktisch, den An[illegible] satz, welcher einige Zeit über freier Flamme bei nicht allzu hoher Tempera[illegible] erhitzt worden ist, in einen Autoklaven einzufüllen und dann bei einer Tem[illegible] peratur von ca. 200° weiter zu erhitzen. Ein sofortiges Benutzen des Auto[illegible] klaven ist insofern nicht angängig, als bei vielen Ansätzen zur Reduktion der Nitroverbindungen oder auch Azokörper die Erhöhung der Temperatur

[1] *J. pr. Ch.* 2. 53. 433 (1896).

ı durch die freiwerdende Reaktionswärme gefährlich werden kann.
ait der direkten Benutzung des Autoklaven, die allerdings sehr
raktisch ist, ist von Fall zu Fall zu entscheiden, wofür nach
Vorversuch im Reagensglas den nötigen Anhalt giebt.
–5 stündigem Erhitzen auf 200° wird nach Abkühlung des Ein-
der frei gewordene Stickstoff abgelassen, und sein Inhalt fraktio-
rt, was sehr glatt verläuft, da Nebenprodukte kaum entstehen.
ıt verläuft die Reduktion von o- und p-Nitrotoluol, worauf die
ng nicht erst besonders geprüft wurde.
)initrobenzol erhält man je nach der Menge des angewandten
ns m-Nitranilin oder m-Phenylendiamin. Wendet man 3 Mol.
n an, so erfolgt die Reduktion bei direktem Erhitzen so stür-
er Inhalt des Gefäſses überkocht. Deshalb ist ein Verdünnungs-
als welches das gleiche Quantum Xylol diente. Auch hier
peration im Autoklaven bei 200° zu Ende geführt. Bei An-
6 Mol. Phenylhydrazin kommt man auf dem gleichen Wege
enylendiamin. Hier verläuft schlieſslich die Reaktion mit vor-
folg im Autoklaven schon bei 160—180°.
Reduktion von o-Nitrophenol macht sich nun der saure Charakter
materials geltend. Auſser den 3 Mol. Phenylhydrazin zur Re-
noch zwei weitere Gewichtsteile von ihm nötig, die in Stickstoff,
ınilin und Benzol zerfallen. Die Reaktion verläuft sehr stür-
hier wirkt Verdünnen mit Xylol sehr günstig, und nach zwei-
chen kann die Reaktion bereits als beendet angesehen werden.
ı von o-Nitrobenzoesäure muſste schlieſslich wieder im Autoklav
)° erhitzt werden.
ppen C=O, C=N und C=C sind durch Phenylhydrazin nicht
ıd daher ist es ausgezeichnet zur Reduktion solcher Nitrokörper
welchen eine dieser Gruppen neben der Nitrogruppe vorkommt.
'ALTER 24 g m-Nitrobenzylidenphenylhydrazin $C_6H_4.NO_2.CH=$
mit 33 g Phenylhydrazin drei Stunden im Autoklaven auf 160
ie hernach im Autoklaven vorhandene Krystallmasse lieſs sich
Umkrystallisieren reinigen und erwies sich als m-Amidobenzyl-
lrazon $C_6H_4.NH_2.CH=N.NH.C_6H_5$.
lrazobenzol aus Azobenzol zu erhalten, wird am besten so ver-
man zur Milderung der sehr heftigen Einwirkung zu auf 125
itzten 18,2 g Azobenzol 10,8 g Phenylhydrazin langsam durch
.ufflieſsen läſst. Nach beendigter Gasentwickelung wird das er-
Öl mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt, worauf sich bei
einer Ausgangsmaterialien das Hydrazobenzol alsbald in Krystallen
Will es nicht krystallisieren, so versetzt man das Öl mit etwas
Bindung überschüssigen Phenylhydrazins, und fällt dann das
l durch Wasserzusatz. Die Ausbeute ist quantitativ.
fe von Phenylhydrazin gelang es, worauf schon hingewiesen
SCHMIDT und GATTERMANN[1] aus 1,5-Dinitroanthrachinon Nitro-
anthrachinon als erste Reduktionsstufe zu gewinnen, während die
ısgeführte Reduktion mit Zinnchlorür und Natronlauge (siehe

!941.

dort) zum Dihydroxylaminanthrachinon führte. Diese erste Reduktion des 1,5-Dinitroanthrachinons liefs sich nach ihnen durch passende Wahl des Reduktionsmittels und der sonstigen Versuchsbedingungen ohne Schwierigkeit erhalten. Als besonders geeignetes Reduktionsmittel erwies sich das Phenylhydrazin, wobei jedoch zu berücksichtigen bleibt, dafs letzteres auch imstande ist, das Dinitroanthrachinon noch weiter zum Dihydroxylaminderivat und schliefslich zum Diamidoanthrachinon zu reduzieren. Man mufs daher auch hier die Reduktion durch Anwendung eines Verdünnungsmittels, z. B. Alkohol, mäfsigen.

10 g amorphes 1,5-Dinitroanthrachinon werden mit 200 ccm Alkohol und 50 g Phenylhydrazin im Wasserbade am Rückflufskühler erwärmt. Es tritt alsbald eine heftige Reaktion mit Stickstoffentwickelung ein. Man entfernt die Wärmequelle und filtriert, wenn die Gasentwickelung nachgelassen hat, aber noch ehe alles Dinitroanthrachinon in Lösung gegangen ist, ab. Beim Erkalten krystallisiert das Nitrohydroxylaminderivat aus, der Rest kann aus der Mutterlauge durch Versetzen mit Wasser und Salzsäure gewonnen werden. Zur Trennung von mitentstandenem Dihydroxylaminderivat — welches übrigens bei vorsichtig geleiteter Reduktion nur in sehr geringer Menge sich bildet — behandelt man mit kaltem Aceton, welches das 1,5-Nitrohydroxylaminanthrachinon,

CO NO_2

HOHN CO ,

leicht, die Dihydroxylaminverbindung nur spurenweise löst. Beim Einengen der Acetonlösung krystallisiert ersteres in langen Nadeln aus, welche durch Lösen in wenig heifsem Pyridin und Versetzen mit Methylalkohol völlig rein und frei von Dihydroxylaminverbindung erhalten werden.

Auf dem gleichen Wege reduzierten sie mit gleichem Erfolge das 1,8-Dinitroanthrachinon.

Weiter sei noch folgende Reduktion auf diesem Wege angeführt. Suspendiert man 10 Teile Dinitroanthrachrysondisulfosäure[1] in ungefähr 100 Teilen gewöhnlichem Alkohol und erwärmt nach Zusatz von 5 Teilen Phenylhydrazin einige Zeit auf dem Wasserbade, so ist die anfangs rotbraune Färbung der Lösung in eine rote übergegangen. Nunmehr giefst man in angesäuertes Wasser, salzt aus, und krystallisiert das Produkt (siehe bei der Reduktion mit Ferroacetat) aus Wasser um.

Phosphor.

Phosphor und Natronlauge führen Purpurin,[2] also Trioxyanthrachinon, in Purpuroxanthin, das ist Dioxyanthrachinon, über.

Er bietet uns Gelegenheit, wiederum zu zeigen, wie schwer es manchmal ist, in schwierigen Fällen das für bestimmte Zwecke speziell geeignete Reduktionsmittel herauszufinden, und welcher Aufwand von Scharfsinn dazu nötig sein

[1] *D. R.-P.* 94399. — [2] *Ann. Ch. Ph.* 5. 18. 224.

ı wir hierzu wörtlich eine Mitteilung v. BAEYERS aus seinen Indigosynthese nach dem Sonderheft zur Einweihung des Hofan. Eins der wichtigsten Probleme in der Chemie des Indigos die Herstellung desselben aus Isatin. Solange man das Isatin Isathyd reduzieren konnte, lag die Vermutung nahe, dafs man eitergehende Reduktion diese Aufgabe würde lösen können. Als die Arbeiten von KNOP und dem Einen von uns eine ganze ar Reduktionsprodukte bekannt geworden, und es gelungen war, zen Sauerstoffgehalt zu entfernen, ohne dafs auf diesem langen Wege beobachtet wurde, die zum Indigoblau geführt hätte, da wurde auf die künstliche Darstellung des Farbstoffs in immer weitere kt. Betrachtet man nun die Natur der Reagentien, welche man eduktion des Isatins angewendet hatte, so ergiebt sich, dafs alle ührende sind, und dafs man keinen Körper dazu benutzt hat, e ist, Sauerstoff zu entziehen, ohne die Möglichkeit einer Wasser- darzubieten. Ein solches Mittel konnte daher noch Aussicht ieten, und in der That hat das Experiment gezeigt, dafs zur s Isatins zu Indigblau es nötig ist, den Wasserstoff ganz aus- da man bei Gegenwart dieses Elementes in eine andere Reihe relche nicht mehr zum Indigo führt. Ein Reagens, welches diese erfüllt, ist phosphorhaltiger Dreifachchlorphosphor. ınschauungen wurden durch die später gemachten Erfahrungen estätigt. Bei der Reduktion des Isatins zu Oxindol wird gerade ffatom, welches zur Bildung von Indigo erhalten bleiben mufs, rstoff ersetzt. Der Chlorphosphor läfst dagegen dieses Sauer- berührt und führt durch Eliminierung des anderen direkt zum olgende Formeln zeigen:

$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{NH}{>}CO \qquad C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{NH}{>}CO$$

Isatin — Oxindol

$$C_6H_4{<}{}^{CO}_{NH}{>}C\,O \quad O\,C{<}{}^{CO}_{NH}{>}C_6H_4.$$

Indigo

BAEYER in weiteren Untersuchungen feststellte, beruht diese e aus Isatin allerdings schliefslich nicht auf seiner direkten Relern auf seinem intermediären Übergang in Isatinchlorid.)

Phosphorige Säure.

ɔsphorige Säure vermag Reduktionswirkungen auszuüben, die rt sind, weil sie im zu reduzierenden Körper neben anderen Gruppen vorhandene Nitrogruppen unangegriffen läfst. MICHAÖSSNER berichten nämlich, dafs, wenn man Nitrophenylarsinsäure riger Säure behandelt, man Dinitroarsenobenzol nach folgender hält:

$$(OH)_2 + 4H_3PO_3 = C_6H_4{<}{}^{NO_2}_{As}{=\!=}{}^{O_2N}_{As}{>}H_4C_6 + 4H_3PO_4 + 2H_2O.$$

LXVII. — [2] *B.* 27. 263.

stoffe über. Phenol selbst giebt eine Ausbeute von etwa 25 % a dem sehr grofse Mengen von Phosphorsäurephenylester, ent- n Verlauf der Reaktion nach der Gleichung

$$8 C_6H_5.OH + P_2S_5 = 2 PO_4.(C_6H_5)_3 + 3 H_2S + 2 C_6H_6$$

Schwefel.

Substanzen, welchen ihr Sauerstoff erstaunlich schwer zu entziehen is Diphenylsulfon $C_6H_5—SO_2—C_6H_5$. KRAFFT und VORSTER[1] fslich im Schwefel diejenige Substanz, mit Hilfe deren man itwickelung von schwefliger Säure in Sulfobenzid überführen a nun auch die dazu nötige Reaktionstemperatur der An- Schwefels bei minder beständigen Sulfonen hinderlich ist, so och vielleicht annehmen dürfen, dafs die Frage in betreff der r Sulfone wenigstens im genannten Falle ihre experimentelle Be- efunden habe und dafs der Sulfongruppe aller Sauerstoff beim Schwefel durch diesen entzogen worden sei. In Widerspruch hen naheliegenden Erklärung tritt aber die auffallende Wahr- fs das Diphenylsulfon von gelbem Phosphor trotz seiner grofsen ift zum Sauerstoff selbst bei 250° ganz unverändert gelassen ach scheint der obige Prozefs wesentlich auf der eigenartigen hwefelatoms zu beruhen, das im Gegensatz zum Phosphor leicht unter den verschiedensten Gesichtspunkten nahestehende Sulfo- kt. (Und es ergab sich in der That, dafs auch das Selen, im System der Nachbar des Sauerstoffs und des Schwefels, wenn Diphenylsulfon, im Verhältnis von einem Atom Selen zu einem Sulfons, unter gewöhnlichem Druck erhitzt, der Sulfogruppe zwar uerstoff entzieht, wohl aber diese Gruppe vollständig verdrängt: so, mit recht guter Ausbeute, vom Diphenylsulfon $C_6H_5.SO_2.$ henylselenid $C_6H_5.Se.C_6H_5$.)

derte denn ein erfolgreiches Arbeiten nach dieser Reduktions- genaues Studium, das aber auch zum gewünschten Ziele tzt man ein Molekül Sulfobenzid mit einem Atom Schwefel in , und zwar unter gewöhnlichem Druck, so erfolgt in der Nähe eratur bald lebhafte Entwickelung von Schwefeldioxyd und der uft im wesentlichen nach der Gleichung:

$$C_6H_5—SO_2—C_6H_5 + S = C_6H_5—S—C_6H_5 + SO_2.$$

t man, sobald die Entwickelung von schwefliger Säure nach- in die Vorlage über und rektifiziert das entstandene Phenyl- k luftverdünnten Raume, so erhält man daneben noch das höher nyldisulfid vom Schmelzpunkt 60°. Wie ein Sonderversuch ses Phenyldisulfid ein sekundäres Produkt, das seine Entstehung Anlagerung von Schwefel an das zuerst gebildete Phenylsulfid

$$C_6H_5—S—C_6H_5 + S = C_6H_5—S_2—C_6H_5.$$

[1] 2813.

Durch Erhitzen von reinem Phenylsulfid mit Schwefel, nach den [illegible] wichtsverhältnissen der vorstehenden Gleichung, während etwa 3 Stunden [illegible] zum gelinden Sieden der Mischung erhält man nämlich ein Produkt, [illegible] dessen unter 15 mm zwischen 185—205° siedender und teilweise erstarr[illegible] Hauptfraktion das Phenyldisulfid sich in reichlicher Menge abscheiden [illegible] Natürlich ist bei Einwirkung des Schwefels auf Sulfobenzid, unter Anwend[illegible] der obigen Mengenverhältnisse, infolge der Entstehung von Phenyldi[illegible] eine äquivalente Menge von Sulfobenzid unangegriffen geblieben und in [illegible] höchst siedenden Anteil des rohen Phenylsulfids enthalten. Man ist in[illegible] im stande, die Bildung des Phenyldisulfids und das Zurückbleiben [illegible] Sulfobenzid, bei der Umsetzung des letzteren mit einem Atom Schwefel, [illegible] vermeiden oder doch auf ein Minimum zu beschränken. Denn glei[illegible] Moleküle Phenyldisulfid und Sulfobenzid zersetzen sich schon bald, [illegible] man ihre Mischung im offenen Gefäfs zu gelindem Sieden, also über 300°, erhitzt, zum weitaus gröfsten Teil nach der Gleichung:

$$C_6H_5-S_2-C_6H_5 + C_6H_5-SO_2-C_6H_5 = 2C_6H_5-S-C_6H_5 + SO_2.$$

Mit Rücksicht hierauf verfährt man zur möglichst vorteilhaften Um-wandlung des Sulfobenzids durch Schwefel in Phenylsulfid folgendermafsen: Nachdem man Sulfobenzid und Schwefel, in den obigen Verhältnissen, wäh-rend mehrerer Stunden erhitzt hat, läfst die Entwickelung von Schwefeldi[illegible] besonders auch deshalb nach, weil das nun schon vorwiegende Pheny[illegible] (Siedepunkt 292°) die Siedetemperatur der Mischung soweit herabdrückt, [illegible] die Reaktion aufhört. Destilliert man aber nunmehr das Phenylsulfid [illegible] sam ab, dann steigt allmählich der Siedepunkt des Rückstandes wieder [illegible] findet erneute Reaktion und weitere Bildung von Phenylsulfid namentlich [illegible] im Sinne der letzten obigen Gleichung statt. Solange dieses wiederum der Fall ist, destilliert man nicht weiter ab, sondern erhitzt nur bis zur Ent-wickelung von Schwefeldioxyd. Erst wenn diese wiederum stockt, wird das neugebildete Phenylsulfid übergetrieben und mit dem ersten Destillat ver-einigt. Durch nochmalige Wiederholung eines derartigen Verfahrens erhält man bei sorgfältiger Absonderung des Phenylsulfids dieses aus dem Diphenyl-sulfon in einer Ausbeute von etwa 75% der Theorie.

Auf dem gleichen Wege haben sie, wenn auch mit schlechterer Aus-beute, $\beta\beta$-Dinaphtylsulfon in $\beta\beta$-Dinaphtylsulfid übergeführt. Dagegen [illegible] sich das Diparatolylsulfon wegen seiner geringen Beständigkeit so [illegible] reduzieren.

Schwefelsesquioxyd.

Die reduzierende Wirkung des Schwefels haben wir vorangehend [illegible] gelernt. Höchst bemerkenswert gestaltet sich dieselbe in Gegenwart [illegible] rauchender Schwefelsäure, oder anders ausgedrückt, in Form des Schwefel-sesquioxyds, welches eine Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure darstellt.

Dieses merkwürdige, in neuerer Zeit in seinen Wirkungen erst näher [illegible] Reduktionsmittel untersuchte Reagens kann natürlich nur gegenüber [illegible] widerstandsfähigen Körpern in Anwendung gebracht werden. Dann [illegible]

Art von Proteusnatur, die bisher fast nur am Dinitronaphtalin
nthrachinon genauer untersucht ist.
ɜt, daſs es die Nitrogruppen reduziert. Jedoch gleichzeitig wirkt die
ɜ oxydierend, aber bei vorsichtigem Arbeiten nicht immer auch sul-
Dieser Oxydationswirkung widerstehen nun die Amidogruppen nicht
werden hierbei durch Hydroxyl ersetzt. Beim Anthrachinonderivat
/droxylierung sehr leicht weiter, wir kennen ja diese Einwirkung
säure auf sie von der Schwefelsäure als Oxydationsmittel (Seite 919)
› erhält man aus dem Dinitroprodukt Polyoxyanthrachinonsulfo-
ɜim Naphtalin bildet sich dagegen Dioxynaphtochinon, das so-
aphtazarin. Hier tritt also neben Oxydation Entamidierung ohne
ɜin.

OH O
HO
O

Naphtazarin ist ein wertvoller schwarzer Farbstoff. Eine Methode,
Oxydation zu gewinnen, welche das Patent 84892 angiebt, das
leichzeitig mit der Anwendung des Schwefelsesquioxyds zu seiner
; veröffentlicht worden ist, kennen wir von Seite 923. Alle sonstigen
ɹrstellungsweisen dieses Körpers liefern schlechte Ausbeuten, so das
des $\alpha_1 \alpha_3$-Dinitronaphtalins mit konzentrierter Schwefelsäure auf
⁰ mit oder ohne Zusatz von Zink.[1] Dagegen kommt man ganz
ihm, wenn man z. B. 10 kg gepulvertes Dinitronaphtalin[2]

NO_2

NO_2

; Schwefelsäuremonohydrat einrührt, und dazu unter Umrühren, und
an die Temperatur nicht über 40° steigen läſst, eine Schwefelsesqui-
ng, erhalten durch Lösen von 5 kg Schwefel in 50 kg rauchender
ɜäure von 40% Anhydridgehalt, giebt. Die Reaktion vollzieht sich
nentan, und ihr Ende ist daran zu erkennen, daſs man beim Ein-
iner Probe in kaltes Wasser eine prachtvoll blaue Lösung des schon
beobachteten stickstoffhaltigen Zwischenproduktes erhält, welches beim
mit verdünnten Säuren unter Ammoniakabspaltung in Naphtazarin
Man gieſst nun in kaltes Wasser, filtriert vom abgeschiedenen
ab, erhitzt die Lösung zum Kochen, bis die ursprünglich blaue
die rote des Naphtazarins übergegangen ist, läſst erkalten, sammelt
ɜhiedene chemisch reine Naphtazarin auf einem Filter und wäscht
ɜr bis zur neutralen Reaktion.

—

11. 1322 und *D. R.-P.* 41518.
R.-P. 71386. — [3] *B.* 4. 439.

(Merkwürdig[1] ist, und deshalb soll es hier nicht unerwähnt blei-
gegen alle Erwartung auch $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin

NO_2

NO_2

unter Zugabe geeigneter Reagentien Naphtazarin liefert. Als solche Rea
eignen sich für dasselbe eine grofse Anzahl reduzierend wirkender Mi
Anilin u. s. w., und läfst man dieses auf das $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitrochinon in
wart von konzentrierter aber nicht rauchender Schwefelsäure bei 125
einwirken, so bekommt man auch hier ein stickstoffhaltiges Zwischen
welches durch Aufkochen der mit Wasser verdünnten Schmelze in
zarin übergeht.)

Weiter sei mitgeteilt, dafs man statt des Schwefels zur Bild
Schwefelsesquioxyd auch Schwefelwasserstoff[2] durch die rauchende S
säure leiten kann. Den Schwefelwasserstoff hinwiederum können Sal
welche leicht Schwefel abgeben, wie Chlorschwefel S_2Cl_2 u. s. w., ver

Über das Verhalten des 1,5-Dinitroanthrachinons gegen
sesquioxyd

O NO_2

NO_2 O

sind wir durch SCHMIDT und GATTERMANN[3] sehr genau unterric
teilen in ihrer Arbeit mit, dafs es schon durch das D. R.-P. 652
war, dafs durch Erhitzen von Mono- und Dinitroanthrachinon m
trierter oder rauchender Schwefelsäure Farbstoffe entstehen. Die
verläuft aber in komplizierter Weise und sehr unglatt, die erhal
dukte färben in trüben Nüancen an und sind zu keiner techni
wendung gelangt. Wesentlich anders ist jedoch der Sachverhalt,
auf Dinitroanthrachinon Schwefelsesquioxyd, also die Lösung vo
in rauchender Schwefelsäure einwirken läfst, ein Verfahren, wel
durch das deutscherseits angemeldete französische Patent No. 2
Jahre 1892 bekannt geworden ist.

Hierbei ist der Verlauf der Reaktion ein überraschend glatter
den Versuchsbedingungen erhält man verschiedene, technisch wic
stoffe, so z. B. entsteht aus 1,5-Dinitroanthrachinon durch Erhitzen
mit Schwefel und rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure des
anthrachinons. Sehr bemerkenswert ist weiter, dafs mittels Schwefe
die Umwandlung des Dinitroanthrachinons in gefärbte Verbindu
bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. Sie konnten konstati
wenn man auf 1,5-Dinitroanthrachinon Schwefelsesquioxyd unter
dingungen einwirken läfst, dafs sekundäre Reaktionen möglichst aus

[1] *D. R.-P.* 76922. — [2] *D. R.-P.* 77330. — [3] *B.* **29. 2938.**

ptprodukte der Reaktion Diamidodioxyanthrachinone entstehen, iso hauptsächlich als Reduktionsmittel wirkt.
ntlich die Amidokörper zu erhalten, werden 20 g fein zer- iitroanthrachinon in 300 g Schwefelsäuremonohydrat suspendiert Lösung von 5 g Schwefel in 100 g rauchender Schwefelsäure vefelsäureanhydridgehalt versetzt. Die Reaktion beginnt sofort ärmung. Man trägt dafür Sorge, dafs sich die Temperatur 5° erhält, wobei die Einwirkung nach $^1/_2$—1 Stunde beendet uf die Lösung in 400 g Schwefelsäure von 60° B. und rührt ing so lange kaltes Wasser ein, bis die Temperatur auf 100 egen ist, eine Operation, die den Zweck hat, vorhandene ær der Amidoxyanthrachinone (siehe Seite 569) zu verseifen. lten filtriert man von etwas Schwefel und von unverändertem non ab. In der Schwefelsäurelösung sind vier Körper α, β, aden, von denen die in gröfserer Menge erhaltenen Körper durch die Analyse auch sonst als Diamidodioxyanthrachinone ırt wurden. Vom α-Körper zeigten sie im besonderen, dafs ution

HO CO NH_2

NH_2 CO OH

so ein Di-p-amidoanthrarufin ist.
somit hier durch Einwirkung von Schwefelsesquioxyd auf rokörper als erste fafsbare Reaktionsprodukte Amidophenole waren, fand man später,[1] dafs Dinitroanthrarufindisulfosäure ch zu erwarten war, Diamidoanthrachrysondisulfosäure, sondern gruppen einfach zu Amidogruppen reduziert werden, Diamido- fosäure liefert. Die Reaktion verläuft sehr glatt, und wie die indisulfosäure verhält sich das entsprechende Chrysazinderivat. . B. eine Mischung von 10 kg Dinitroanthrarufindisulfosäure, von 20% Anhydridgehalt und 5 kg Schwefelblumen auf 50 ge, bis keine unveränderte Nitrosäure mehr nachweisbar ist. man die Schmelze in kaltes Wasser, filtriert eventuell vom Schwefel ab, und salzt die Diamidoanthrarufindisulfosäure aus. ie Einwirkung des Schwefelsesquioxyds noch auf viele Nitro- n neuen Verbindungen führen und eine gute Darstellungs- er lange bekannter Körper abgeben. Was mögen z. B. Nitro- nitrobenzol mit ihm liefern? Werden es Amidosulfosäuren, oder nur mehrwertige Phenole, oder wird es Chinon, oder hinone sein?

Schwefelwasserstoff.

erenden und hydrierenden Wirkungen des Schwefelwasserstoffs er saurer Lösung sind gering. Für letztere ist es vielleicht

08362.

vorteilhaft, ihn in statu nascendi zur Verwendung zu bringen, was man d
Zugabe von Schwefelcalcium oder Schwefelbarium u. s. w. zum Reakt
gemisch bewirken kann.

Dagegen ist seine reduzierende Wirkung in Gegenwart von Alkali
sehr bedeutende, und da ist es üblich, so zu verfahren, daſs man in
moniakalische Lösungen Schwefelwasserstoffgas leitet, weil hernach das Sch
ammonium auf dem Wasserbade wieder entfernt werden kann. Es sei jedoch
auf hingewiesen, daſs Ammoniak nicht immer das richtige Alkali ist. Giebt
schon HOFMANN[1] im Jahre 1857 an, daſs, während Nitrophenol in am
moniakalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff nur schwer angegriffen wi
die Reduktion zu Amidophenol schnell und ohne Schwierigkeit in einer Lö
von Kali oder Natron gelingt. Zumal nun Schwefelkalium und Schw
natrium käuflich sind, und man durch ihr Eintragen die Mühe des Einle
von Schwefelwasserstoffgas vermeiden kann, ist diese Reduktionsmethode,
die wir noch Genaues hören, gewiſs häufig dem Einleiten von Schwefelw
stoff in eine ammoniakalische Flüssigkeit vorzuziehen. Wie wir
werden, entstehen auſserdem bei Anwendung des letzteren Verfahrens m
Mal schwefelhaltige Produkte.

a) Schwefelwasserstoff in neutralen Flüssigkeiten.

LIEBIG und WÖHLER[2] erhielten beim Durchleiten von Schwefelw
stoff durch eine siedende Lösung von Alloxan Dialursäure:

$$CO<^{NH-CO}_{NH-CO}>CO + H_2S = CO<^{NH-CO}_{NH-CO}>CH.OH + S.$$

THIELE[3] löste Azodikarbonamid in etwa 300 Teilen siedendem W
und leitete so lange Schwefelwasserstoffgas ein, bis an Stelle des roten A
körpers ein rein weiſser Niederschlag von Schwefel getreten war. Aus d
Filtrat krystallisierte sodann das Hydrazodikarbonamid aus.

$$CO<^{N=\!=\!=N}_{NH_2 \quad H_2N}>CO + H_2S = CO<^{NH-HN}_{NH_2 \quad H_2N}>CO + S.$$

Nach MERZ und WEITH soll Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Kupfer
pulver besser wirken.

b) Schwefelammonium.

Man verwendet Schwefelammonium sowohl in wässerigen als auch i
alkoholischen Lösungen, weit mehr aber in letzterer Form.

Mit wässerigen Flüssigkeiten pflegt man so zu verfahren, daſs man
Ammoniakzusatz Schwefelwasserstoff einleitet. Ist dann die Reduktion
nicht beendigt, so giebt man neuerdings Ammoniak zu, fährt mit dem E
leiten des Schwefelwasserstoffs fort, und wiederholt dieses nötigenfalls
mehrere Male.

Statt der freien Nitro- oder Nitrosoverbindungen kann man bei die
Methode auch Salze oder salzähnliche Derivate verwenden. So reduziert

---

[1] *Ann.* 103. 351. — [2] *Ann.* 26. 276. — [3] *Ann.* 270. 44.

d GROVES[1] Nitrosonaphtol zu Amidonaphtol, indem sie (statt Zweck früher empfohlenen Ammoniumsalzes) das Bariumsalz in nmoniak aufschlemmten, und Schwefelwasserstoff einleiteten. rd nämlich wegen seiner lockeren Beschaffenheit und feinen ter angegriffen und umgewandelt. Es nimmt anfangs eine ıg an, sobald aber die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff ge-rschwindet der grüne Niederschlag und an seiner Statt fast farblosen Schuppen des Amidonaphtols.

Nitrogruppe, die überhaupt reduziert worden ist, ist mittels chwefelammoniums, zu dem wir jetzt übergehen, reduziert [2] ist der Entdecker dieses Verhaltens von Nitrogruppen. Das s seiner Zeit erregte, war ungeheuer. Hier war eine Methode Kohlenwasserstoffe in stickstoffhaltige sauerstofffreie Basen zu d damit glaubte man bereits den Weg zur Synthese von net vor sich zu sehen. ZININ hat damals Nitrobenzol, dessen Benzol MITSCHERLICH gelehrt hat, in alkoholischer Lösung monium zu Amidobenzol, also zu Anilin reduziert.
ne Lösungen von Schwefelammonium scheinen etwas schwächer wässerige. So giebt SCHULZE[3] an, daſs m-Nitrobenzamid wohl s, aber nicht durch weingeistiges Schwefelammonium redu-

mit gesättigten alkoholischen Lösungen von ihm arbeiten, so ese nach BAUMANN und FROMM[4] so, daſs man Alkohol von nertemperatur erst mit Ammoniak und dann mit Schwefel-gt. Aus dieser Lösung krystallisiert das Ammoniumhydro-s, was immer der Fall ist, wenn man wesentlich stärkeren Die Lösung wird sich zu Reduktionsarbeiten im offenen Einschluſsrohr eignen. Sie muſs einen Überschuſs an Am-n, ohne welchen sie nicht zweckentsprechend wäre, worüber beim Schwefelnatrium hören.

ideres Interesse bieten die alkoholischen Lösungen des Schwefel- Reduktion einer Nitrogruppe von mehreren. Lange Zeit hat für die einzige für diesen Zweck brauchbare gegolten. Wir diesem Abschnitt noch auf eine Reihe anderer hierfür ver-rer Verfahren, die oft bequemer sind. Manches Mal gelingt ıum, auf diesem Wege die zweite Gruppe zu reduzieren. So nitroanilin[5] selbst stundenlang mit Schwefelammonium kochen, neben der Amidogruppe vorhandene Nitrogruppe angegriffen d aber wohl in der Annahme nicht fehl gehen, daſs, wenn e acyliert wird, nunmehr auch die zweite Nitrogruppe durch um reduziert wird.
ARD[6] reduzierte die Pikrinsäure $C_6H_2.(NO_2)_3.OH$ zur Pikr-.$(NO_2)_2.NH_2.OH$, indem er eine kaltgesättigte alkoholische eren mit Ammoniak neutralisierte und sodann mit Schwefel-

154. — [2] *Ann.* 44. 283 und *J. pr. Ch.* 1. 36. 98.
158. — [4] *B.* 28. 908. — [5] *B.* 25. 987. — [6] *Cr.* 36. 421 (1854).

wasserstoff sättigte. Das sich ausscheidende Ammoniumsalz der letztern
legte er mit Essigsäure. Dieses Verfahren soll das für Laboratorien
heute geeignetste[1] sein.

Auch TIEMANN[2] hat auf diesem Wege von drei Nitrogruppen nur die
reduziert, indem er Trinitrotoluol in Dinitrotoluidin überführte. Die schl
Ausbeute, welche BEILSTEIN[3] nach dem Verfahren TIEMANNS erhielt,
lafste ihn, eine bessere Ausbeuten liefernde Methode mitzuteilen. Nach
soll man 1 Teil Trinitrotoluol mit 2 Teilen Weingeist anrühren und all
die theoretische Menge Schwefelwasserstoff (3 Mol.) in Form einer
trierten wässerigen Lösung von Schwefelammonium zufügen. Nach
Zusatz von ihm reibt man den Niederschlag gut durch, läfst dann
stehen und fällt endlich mit Wasser. Den abfiltrierten und gewasch
Rückstand kocht man so lange mit verdünnter Salzsäure aus, als Am
noch in dieser eine Fällung verursacht. Durch Umkrystallisieren erhält
schliefslich reines Dinitrotoluidin.

BADER[4] erhielt in folgender Art mit fast quantitativer Ausbeute
Trinitrobenzol Dinitroanilin: 15 g von ersterem wurden mit 450 ccm
lutem Alkohol in einem geräumigen Kolben übergossen und am Rück
kühler auf dem Wasserbade gekocht, bis sich alles gelöst hatte. Alsdann
er aus einem Scheidetrichter durch die Kühlröhre tropfenweise ca.
Schwefelammonlösung zufliefsen, wobei der Kolbeninhalt fortwährend in
Sieden erhalten werden mufs. Schon durch die ersten Tropfen des zuge
Reduktionsmittels wird die Lösung braunrot gefärbt. Nachdem alles
geflossen ist, läfst man noch 1—$1^1/_2$ Stunden weiter sieden und giefst
unter heftigem Rühren in 2—3 Liter eiskaltes Wasser, wobei sich das
nitroanilin sogleich in gelben Flocken ausscheidet.

KÜSTER und STALLBERG[5] führten die Reduktion des Dinitromesity
zu Nitroamidomesitylen anfangs nach den Angaben von MAULE[6] und K
aus, indem sie die Verbindung in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung
Schwefelwasserstoff am Rückflufskühler behandelten. Die Operation ist
eine mifsliche, denn einmal verstopft das in grofser Menge entweich
Schwefelammonium sehr leicht den Kühler, weiter verursacht der bald
Ausscheidung gelangende Schwefel starkes Stofsen, und schliefslich war
zweitägigem Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom von 50 g Ausgangs
noch nicht die Hälfte reduziert. Sie fanden dann, dafs die Reduktion
ganz glatt im gewünschten Sinne erfolgt, wenn man bei 100° unter D
arbeitet. Ein Autoklav wurde mit 100 g Dinitromesitylen, 100 g Am
von 30% und 300 g absolutem Alkohol beschickt, das Gemisch
Schwefelwasserstoff gesättigt, und 20 Stunden in kochendes Wasser g
So wurden 83% von der möglichen Ausbeute an reinem Nitroamidomesity
erhalten.

Diese Reduktion nur einer Nitrogruppe kann zur Entstehung von Iso
Veranlassung geben. So führt nach KEHRMANN[8] alkoholisches Sch
ammonium das 1-Amino-2,4-dinitrobenzol, also Dinitroanilin gleichzeitig
die beiden theoretisch vorauszusehenden Nitrodiamine über.

---

[1] *J. pr. Ch.* 2. 48. 425. — [2] *B.* 3. 218. — [3] *B.* 13. 243.
[4] *B.* 24. 1654. — [5] *Ann.* 278. 213. — [6] *Ann.* 141. 133.
[7] *Ann.* 215. 98. — [8] *B.* 28. 1707.

NH_2, NO_2, NO_2 giebt NH_2, NH_2, NO_2 und NH_2, NO_2, NH_2.

ennung der beiden Reduktionsprodukte voneinander kann man
d benutzen, daſs das Derivat des Paraphenylendiamins stärker
in Wasser viel löslicher ist, als dasjenige des Orthophenylen-
an verdampft die alkoholischen Mutterlaugen, aus welchen die
des Nitroorthodiamins auskrystallisiert ist, auf dem Wasserbade
, zieht wiederholt mit siedender, stark verdünnter Salzsäure aus
ie filtrierte heiſse Lösung der Chlorhydrate vorsichtig mit Am-
durch es gelingt, fast alles Nitroorthodiamin abzuscheiden. Sobald
schlag mehr entsteht, wird filtriert. Aus dem Filtrat krystallisiert
Zusatz von überschüssigem Ammoniak nach dem Abkühlen das
in grünglänzenden Nädelchen, welche zur vollkommenen Reinigung
ntem Alkohol umkrystallisiert werden. Wie die weiteren Unter-
KEHRMANNS ergeben haben, scheint diese Bildungsweise der Nitro-
neben den Nitroorthodiaminen durch Reduktion der Dinitraniline
des 1-Amino-2,4-dinitrobenzols mit alkoholischem Schwefel-
eine sehr allgemeine zu sein.

Reduktion von Isatinanilid[1] kommt man zu Indigo, und zwar ist
duktionsmittel auch hierfür Schwefelammonium. Läſst man in
e Lösung von 2 kg α-Isatinanilid in 60 kg Alkohol unter Rühren
einer frisch bereiteten 10% Schwefelwasserstoff enthaltenden
oniumlösung einflieſsen, so tritt unter Selbsterwärmung und vor-
Grün- und Blaufärbung sofortige Abscheidung von Indigo in
lchen ein. Man erwärmt zum Schluſs noch kurze Zeit zum
rauf man den Indigo abfiltriert. Etwas beigemengter Schwefel
urch Schwefelkohlenstoff entzogen werden.

kann man so verfahren, daſs man in eine warme Lösung von
tinanilid in 80 kg Benzol unter gutem Rühren rasch 40 kg der
Schwefelammoniumlösung einflieſsen läſst. Unter Entfärbung der
n Benzollösung scheidet sich in kurzer Zeit der Indigo krystalli-
Geht man von den Homologen des α-Isatinanilids[2] aus, so er-
omologe Abkömmlinge des Indigo.

eigung der Orthoamidokörper zur inneren Anhydridbildung kann
er Reduktion aus dem Nitrokörper gleichzeitig mit der Reduktion
hen. Das bekannteste Beispiel hierfür ist der sofortige Übergang
imtsäure über die Amidosäure ins Karbostyril, also in das α-Oxy-
durch dieses das endgültige Reduktionsprodukt der ersteren Säure ist.

CH—COOH ⟶ [C₆H₄](CH=CH—COOH)(NH_2) ⟶ [C₆H₄](CH=CH—C.OH=N) + H_2O.

[1] ·P. 119280. — [2] D. R.-P. 119831.

Das beste Reduktionsmittel für diesen Zweck ist wieder alkoho[illegible] Schwefelammonium, wie die Untersuchungen von FRIEDLÄNDER und O[illegible] MAIER[1] ergeben. Aus diesen folgt, daſs für die Darstellung des Karbo[illegible] nur die Methode von MORGAN[2] zweckmäſsig ist, welche eben in der Red[illegible] des Orthonitrozimtsäureesters mit wässerigem Schwefelammonium besteht, [illegible] die wässerige Lösung durch eine alkoholische ersetzt wird. Bei Mo[illegible] Reduktion der freien Nitrosäure beeinträchtigt die Bildung bedeutender M[illegible] harziger Produkte wesentlich die Ausbeute und erschwert die Reinig[illegible] Karbostyrils. Verwendet man bei Darstellung von Karbostyril aus Orth[illegible] zimtsäureester dagegen alkoholisches Schwefelammonium, so verläuft d[illegible] aktion ohne die geringste Harzbildung. Diese Verbesserung des Rea[illegible] verlaufes hat sicherlich ihren Grund darin, daſs die Hydroxylgrupp[illegible] freien Säure hier verhindert ist, Kondensationen in anderen Richtungen, [illegible] zu Harzen führen, zu ermöglichen. Indessen entsteht hierbei neben K[illegible] styril stets in gröſserer oder geringerer Menge ein dem Karbostyril ver[illegible] Körper, ein Oxykarbostyril, das bei der Reduktion mit wässerigem Sch[illegible] ammonium nur spurenweise auftritt, ohne daſs es ihnen gelang, durch V[illegible] der Konzentration bezw. der Quantität des Reduktionsmittels oder der [illegible] der Einwirkung seine Entstehungsbedingungen zu präzisieren. Zur Gew[illegible] beider Substanzen verfahren sie in folgender Weise:

Orthonitrozimtsäureester wird in Portionen von 30—40 g mit [illegible] Überschuſs von konzentriertem alkoholischem Schwefelammonium einige St[illegible] im Wasserbade in starkwandigen Selterflaschen erwärmt. Nach voll[illegible] Reduktion scheidet sich aus der erkalteten Flüssigkeit ein Teil des [illegible] karbostyrils als Ammoniumsalz in glänzenden Blättchen aus und kann [illegible] Abfiltrieren gewonnen werden. Die alkoholische durch ausgeschiedenen Sch[illegible] stark braun gefärbte Lösung wird zur Trockne verdampft, und der Rück[illegible] mit sehr verdünnter heiſser Natronlauge extrahiert. Kohlensäure fällt [illegible] der alkalischen Lösung reines Karbostyril, während Oxykarbostyril sich [illegible] auf Zusatz von Schwefelsäure ausscheidet.

Sehr stark reduzierende Wirkungen kann man durch alkohol[illegible] Schwefelammonium im Einschluſsrohr bei Temperaturen über 100° er[illegible]

Die Reduktion des o-Nitrodiphenylamins zu Phenyl-o-phenyle[illegible] (o-Amidodiphenylamin) gelingt nach SCHÖPFF[3] auf diesem Wege leicht [illegible] Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium während 4 Stunden bei [illegible] Der gröſste Teil des Alkohols wird hernach verdunstet und der Rück[illegible] mit verdünnter Salzsäure versetzt; zur Abscheidung des Schwefels wird [illegible] Zeit aufgekocht, das Filtrat mit Tierkohle geklärt und der Amidokörper [illegible] Ammoniak gefällt. Zur weiteren Reinigung löst man in Alkohol, [illegible] nochmals mit Kohle und fällt mit Wasser. Man erhält so den Amido[illegible] in Nadeln.

Auch JACOBSON und FISCHER[4] haben die Reduktion des Anilido[illegible] phenetols zu m-Anilido-p-Phenetidin

---

[1] *B.* 14. 1916. — [2] *Ch. N.* 36. 269.
[3] *B.* 23. 1842.
[4] *B.* 26. 685.

$$H_5O\cdot C_6H_4\cdot NO_2 + H_6 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(OC_2H_5)\cdot NH_2 + 2H_2O$$

ılischen Schwefelammoniums in geschlossenem Rohr aus-
ɔm sich gezeigt hatte, dafs ein Gemisch von Zinnchlorür bezw.
zsäure selbst unter Zusatz von Alkohol die Reduktion nur
ım bewirkt. Je 0,5 g des Nitrokörpers wurden mit 15 ccm
10 ccm einer alkoholischen Schwefelammoniumlösung, welch
0 ccm etwa 11 g Schwefelammonium enthielt, 6 Stunden lang
ızt. Der Röhreninhalt wurde alsdann in eine Schale gebracht,
rerjagt, der Rückstand etwa 20 Minuten mit sehr verdünnter
dem Wasserbade digeriert; der in Salzsäure unlösliche Teil
s reiner Schwefel; die davon filtrierte salzsaure Lösung wurde
:estrom auf ein kleines Volum eingeengt, worauf nach Zusatz
n konzentrierter Salzsäure das Chlorhydrat der entstandenen
ausfiel. Aus dem salzsauren Salze wurde durch Natronlauge
ɔ zunächst milchig abgeschieden; nachdem sie durch kurzes
und filtrierbar geworden war, wurde sie aus verdünntem Alkohol

n nun noch darauf zurückzukommen, dafs durch die Einwirkung
nmonium auf die zu reduzierenden Körper auch schwefelhaltige
der Reduktionsprodukte erhalten werden können. Genaueres
B. von Ketonen bekannt.[1] Da dieses wohl damit zusammen-
dafs in Gegenwart des Alkalis Kondensationswirkungen ein-
nan deshalb Schwefelammonium zur Reduktion von Ketonen
esser vermeiden.

en Nitrogruppen Chloratome am Ringe vorhanden, so können
tsprechender Stellungsisomerie so leicht austauschbar geworden
Schwefelammonium mit ihnen statt mit den Nitrogruppen reagiert.
h die Beobachtung Beilsteins und Kurbatows,[2] die in der
eine Nitrogruppe im Chlordinitrobenzol zu reduzieren, alkoho-
elammonium auf diesen Körper einwirken liefsen, aber nicht
n, sondern ein schwefelhaltiges Derivat, entstanden durch Aus-
'hlor gegen Schwefel, erhielten. Versuche auch in anderen
ugten sie, dafs Schwefelwasserstoff auf Chlornitroderivate nur
ɔnd einwirkt, wenn in den Nitrokörpern die Nitrogruppe nicht
der einer anderen Nitrogruppe gelagert ist, also z. B. im sym-
rodichlorbenzol. In allen sonstigen Fällen wird durch Schwefel-
ɔ Chlor oder die Nitrogruppe gegen Schwefel oder Schwefel-
sgewechselt. Ganz ähnliches ist bei p-Nitrochlorbenzol[3] be-
ter derartigen Verhältnissen mufs man also Reduktionsmittel,
ıtom nicht beeinflussen, anwenden.

)7. — [2] *B.* 11. 2056. — [3] *B.* 29. 2362 u. 18. 331.

c) Schwefelnatrium.

Wenn bisher das Schwefelnatrium so wenig Verwendung als Redukti- mittel gefunden hat, so erklärt sich das daraus, dafs man bei der Red[illegible] mit dem ihm chemisch so nahestehenden Schwefelammonium nicht be[illegible] beachtet hat, dafs dieses nur in Gegenwart von überschüssigem Al[illegible] ordentlich wirksam ist. Hat man ja mit ihm fast immer so gearbeitet, [illegible] man in die ammoniakalische Lösung Schwefelwasserstoff geleitet hat, [illegible] man dieser Forderung, ohne es zu beabsichtigen, Genüge leistete.

Reduzierte man z. B. Azoxyphenol oder p-Nitrophenol durch Sch[illegible] natrium, so wurde infolge von reichlich entstehenden Nebenprodukten [illegible] nur eine Ausbeute von etwa 50% erreicht, bis VIDAL[1] fand, dafs, [illegible] man dem Schwefelnatrium noch Ätznatron zufügt, die Bildung von N[illegible] produkten aufhört.

Zu diesem Zwecke erhitzt er z. B. in einem mit einer Rührvorri[illegible] versehenen eisernen Behälter 3 kg Schwefelnatrium, 2,1 kg Azoxyphenol [illegible] 1,1 kg Ätznatron auf 180° und giebt Wasser zu, bis die gelbe Farbe [illegible] Azoxyphenols verschwunden ist.

$$HO.C_6H_4.N\underset{O}{\diagdown\diagup}N.C_6H_4.OH + H_6 = 2C_6H_4\!<\!{}^{OH}_{NH_2} + H_2O.$$

Die Masse entnimmt er hierauf dem Apparat, löst sie in Wasser, und [illegible] das p-Amidophenol durch eine Säure. Ganz entsprechend verläuft die R[illegible] duktion des p-Nitrophenols, auch hier bleibt die Bildung des sonst [illegible] tretenden schwarzen Farbstoffs aus, und ebenso sind von ihm o-Nitroph[illegible] und 1,2,4- sowie 1,2,6-Dinitrophenol reduziert worden.

STRAKOSCH[2] hat bereits p-Dinitrostilben durch Behandeln mit alk[illegible] lischem Schwefelammonium unter Druck bei 100° reduziert, doch bildet [illegible] hierbei hauptsächlich Nitroamidostilben. ELBS und HÖRMANN[3] haben [illegible] etwas besserem Erfolge die Reduktion durch mehrfache Behandlung mit [illegible] und alkoholischer Salzsäure durchgeführt. So sollte denn nach FRIEDLÄ[illegible] eine technische Verwertung des p-Diamidostilbens wegen der Schwierig[illegible] welche die Reduktion des in fast allen Lösungsmitteln unlöslichen Di[illegible] produktes bietet, aussichtslos sein. Da fanden FREUND und N[illegible] HOFHEIM,[5] dafs durch Schwefelnatrium oder Schwefelkalium die Redukti[illegible] sich leicht und in guter Ausbeute ausführen läfst. Dazu werden 100 g p-Dinitrostilben mit $1^1/_2$ Litern Wasser aufgekocht und mit 250 g [illegible] Schwefelnatrium versetzt. Sie erwähnen also nicht die Notwendigkeit der Anwesenheit von überschüssigem Alkali. Nach weiterem halbstündigem Kochen filtriert man, wäscht den Niederschlag heifs aus, löst in verdünnter Salzsäure, und fällt die Base durch Alkali.

Das krystallisierte Schwefelnatrium $Na_2S + 9H_2O$ mufs auch zur Re- duktion einer von mehreren Nitrogruppen sehr geeignet sein, wenn man eine abgewogene Menge davon in Wasser löst, und in Gegenwart eines Alkali- überschusses mit ihm so lange kocht, bis die Flüssigkeit keine Reaktion auf Schwefelwasserstoff mehr giebt.

---

[1] *D. R.-P.* 95755. — [2] *B.* 6. 329. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 39. 502.
[4] *Farbenfabrikation* 1. 516. — [5] *D. R.-P.* 115287.

Schweflige Säure.

reflige Säure findet als solche sowie in Form von Sulfiten An-

a) Freie schweflige Säure.

reflige Säure[1] als solche hat nur eine sehr geringe reduzierende Nitrogruppen läfst sie unangegriffen. Dagegen eignet sie sich näfs besonders zur Überführung von Chinonen in Hydrochinone. ässerigen Chinonlösungen wird dazu schwefligsaures Gas geleitet. selbst $C_6H_4\langle O, O \rangle$ wird die Flüssigkeit durch Bildung eines luktes, des Chinhydrons, erst braun, entfärbt sich aber wieder g von Hydrochinon, das aus der Flüssigkeit mit Äther extrahiert eständigkeit der Nitrogruppen ihr gegenüber ermöglicht auch die von Nitrohydrochinonen mit ihrer Hilfe. So erhielt NEF,[2] als ochinon mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von schweflig- und etwas Alkohol im Einschlufsrohr auf 100° erwärmte, Nitro-hinon.

her an Chlor das Chinon ist, um so schwieriger wird seine Über-das zugehörige Hydrochinon. So fanden CLAUS und BERKEFELD[3] rung des 4,5-Dichlor-1,2-xylo-3,6-chinon ins Hydroderivat schon schwierig. Selbst durch Schütteln der ätherischen Lösung mit und Salzsäure ist die Reaktion nicht zu erzwingen, und für die von schwefliger Säure ist es nötig, eine konzentrierte wässerige ihr mit dem Chinon einige Zeit im Einschlufsrohr auf 100° zu Trichlorchinon wird ebenfalls noch durch schweflige Säure ins it übergeführt, aber die Überführung von Tetrachlorchinon[4] (Chlor-t erst mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

teilt mit, dafs alkoholische Lösungen von Azobenzol durch Säure leicht in Benzidin übergehen, indem dabei sogleich des st unlösliches Sulfat ausfällt.

$$\begin{matrix} C_6H_5-N \\ \| \\ C_6H_5-N \end{matrix} + H_2SO_3 + H_2 = \begin{matrix} C_6H_4-NH_2 \\ | \\ C_6H_4-NH_2 \end{matrix} \rangle H_2SO_4$$

brauchbarer als die freie schweflige Säure erweisen sich in vieler ihre neutralen und sauren Salze, von denen bisher nur die Natrium-Verwendung gelangt sind.

NEUMANN entwickelt man schwefligsaures Gas aus einem KIPPschen lcher mit roher konzentrierter Schwefelsäure und einem zu Würfeln ver-emisch von 3 Teilen Calciumsulfit und 1 Teil Gips gefüllt ist. 0,5 kg en ungefähr 30 Stunden anhaltenden konstanten Gasstrom (*B.* 20. 1584).
237. 18. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 43. 585. — [4] *Ann.* 263. 29.
85. 328.

b) Natriumsulfit.

Das neutrale Natriumsulfit hat bis jetzt nur eine Verwendung im [illegible] einer Reduktionswirkung, und zwar als dehalogenisierendes Mittel gef[illegible] Diese dehalogenisierende Kraft äufsert es, soweit gegenwärtig bekannt ist, [illegible] nur gegenüber den Chloriden von Sulfosäuren. In diesen ersetzt es das C[illegible] einfach durch Wasserstoff, so dafs damit eine Reduktionsmethode der S[illegible] säuren zu Sulfinsäuren gegeben ist.

Die Beobachtung rührt von Blomstrand[1] her, der auf diesem W[illegible] von der Toluolsulfosäure $C_6H_4{<}{}^{CH_3}_{SO_3H}$ aus über deren Chlorid $C_6H_4{<}$[illegible] zur Toluolsulfinsäure $C_6H_4{<}{}^{CH_3}_{SO_2H}$ kam. Auch Limpricht[2] hat nach [illegible] Verfahren die Nitrobenzolsulfosäure zur Nitrobenzolsulfinsäure red[illegible] Hier ist also, entsprechend der Wirkung der freien schwefli[illegible] Säure, die Nitrogruppe während des Prozesses unangegriffen g[illegible] blieben.

Heffter[3] mischte, um von der Anthracenmonosulfosäure $C_{14}H_9$—SO_3[illegible] zur Anthracensulfinsäure $C_{14}H_9—SO_2H$ zu kommen, Sulfochlorid, Nat[illegible] sulfitlösung und Natronlauge, die im Verlaufe der Reaktion nach und [illegible] beigefügt wird, entsprechend der Gleichung

$$C_{14}H_9-SO_2Cl + Na_2SO_3 + 2\,NaOH = C_{14}H_9-SO_2Na + NaCl + Na_2SO_4 + H_2O$$

am Rückflufskühler, bis das teilweise am Boden befindliche Sulfoch[illegible] nahezu farblos geworden war. Nach starker Verdünnung wird die Flüs[illegible] keit nebst dem Bodensatz zum Sieden erhitzt und filtriert. Das noch wa[illegible] Filtrat versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure und sammelt nach vo[illegible] ständigem Abkühlen die entstandene gelblich-weifse flockige Ausscheidung [illegible] dem Filter. Durch Waschen mit kaltem Wasser und nach mehrmalig[illegible] Umkrystallisieren aus Aceton wird die Sulfinsäure analysenrein.

Der Ersatz des Chloratoms in den Chloriden der Karbonsäuren, [illegible] z. B. des Benzoylchlorids $C_6H_5—C{<}{}^{O}_{Cl}$ durch Wasserstoff würde zum Ald[illegible] $C_6H_5—C{<}{}^{O}_{H}$ führen. Wenn wir auch im Vorangehenden manches Ver[illegible] fahren erwähnt haben, das zur Not zur Überführung einzelner Karbonsä[illegible] in Aldehyde brauchbar ist, so würde das Auffinden einer Methode hie[illegible] die gute Ausbeute giebt, gerade so wünschenswert sein, wie sie es bei d[illegible] Sulfosäuren gewesen ist. Würden ja dadurch sehr viele Aldehyde, die j[illegible] kaum oder überhaupt nicht zu erhalten sind, zugängig werden, da d[illegible] Zwischenreaktion der Überführung der Säuren in ihr Chlorid mittels Phosph[illegible] pentachlorid meist fast oder geradezu quantitativ verläuft.

c) Natriumbisulfit.

Dafs Natriumbisulfit die glatte Reduktion des Nitrobenzaldehyds durch alkalisch gemachte Eisenlösung erst ermöglicht, erfuhren wir Seite 963.

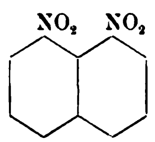
Natriumbisulfit bietet sonst im allgemeinen keine grofsen Vorzüge vo[illegible]

---

[1] *B.* 3. 965. — [2] *Ann.* 278. 239. — [3] *B.* 28. 2263.

uktionsmitteln, und findet deshalb für alleinige Reduktions-
grofse Verwendung. Es reduziert aber im Gegensatz zur freien
äure und dem neutralen Natriumsulfit die Nitrogruppe und zwar
den Mitteln, mit denen man die eine von zwei Nitrogruppen zu
ermag. Gewifs kennt man hierfür eine ganze Anzahl von Mitteln,
: manchmal seine besonderen Vorzüge haben mag, sollte man
ıender Patentangabe[1] schliefsen können.
olge ist die Überführung von Dinitroanthrachinon in Nitroamido-
ı mit Schwierigkeiten verbunden. Sie geschieht daher am besten
n 1 kg Dinitroanthrachinon in 6—12 kg technische Natriumbisulfit-
ıhrt, und das Gemenge während 2—5 Stunden unter Druck auf
erhitzt. Das erhaltene Rohprodukt wird hernach durch Um-
:n gereinigt. Sehr präzise kann man die vorstehenden Angaben
ɜ finden.

ɜeine Anwendung als Reduktionsmittel öfters unter bestimmten
ıngen höchst wertvoll erscheinen läfst, ist seine Eigenschaft,
r Reduktion gleichzeitig auf die entstehenden Amido-
ılfierend zu wirken. Man kommt so mit seiner Hilfe von
itroderivaten direkt zu Amidosulfosäuren, ja von Nitrosulfosäuren
ılfosäuren, die eine Sulfogruppe mehr als die Ausgangssulfosäure
Ausführliches hierüber und wie es auch ohne gleichzeitige Re-
i Körpern, die keine Nitrogruppen enthalten, zur Gewinnung von
. dient, erfahren wir im Abschnitt „Sulfonieren".
man z. B. 20 kg feingemahlenes Perinitronaphtalin



; 40prozentiger Natriumbisulfitlösung in offenen oder geschlossenen
bis sämtliches Dinitronaphtalin gelöst ist, so liefert die nunmehr
färbte Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure die entstandene
iamintrisulfosäure $C_{10}H_3\begin{cases}(NH_2)_2\\ SO_3H\\ (SO_3Na)_2\end{cases}$ in Form ihres sauren Natrium-
ɪrwendet man statt der rein wässerigen eine alkoholisch-wässerige
› ist der Verlauf weniger glatt. Der Grund wird wohl der sein,
ı der alkoholisch-wässerigen Lösung halbgelöste Dinitronaphtalin
'eit leichter angreifbaren Form nicht allein in diese eine Trisulfo-
geführt wird. Es will mir daher nicht ausgeschlossen erscheinen,
ı die Abänderung des Lösungsmittels den Erfolg der Reaktion
n bei alkoholisch-wässerigen Lösungen von bestimmter Stärke iso-
säuren wird erhalten können.
Ƒeitersulfonierung von Nitrosulfosäuren in Form ihres Reduktions-
ɪrsehen wir auch aus folgendem. Löst man 50 kg des Natriumsalzes

.-*P.* 78772.

der α_1-Nitro-$\alpha_4\beta_2$-Naphtalindisulfosäure $C_{10}H_5<^{NO_2}_{(SO_3H)_2}$ in 500 Litern hei Wasser und versetzt mit einer konzentrierten Lösung von 75 kg Natri bisulfit, so färbt sich die Flüssigkeit tief orangegelb. Man erwärmt s bis diese Färbung in Hellgelb übergegangen ist, übersättigt hierauf stark Salzsäure, und erhitzt einige Zeit zum Kochen. Dann läfst man die Fl keit erkalten, wobei — eventuell nach weiterem Einengen — das in lösung schwer lösliche saure Natriumsalz der α_1-Naphtylamin-$\alpha_4\beta_2\beta$ sulfosäure auskrystallisiert. Nach dem Trocknen bei 120° hat es die sammensetzung $C_{10}H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\(SO_3Na)_2\end{cases}$

SO₃H NO₂ ... SO₃H + 3H₂SO₃ = HO₃S ... SO₃H NH₂ ... SO₃H + 2H₂SO₄.

Erwärmt man 10 kg einer 20prozentigen p-Dinitroanthrarufin $C_{14}H_4O_2.(OH)_2.(NO_2)_2$ mit 50 kg Natriumbisulfitlösung von 40° B. so auf dem Wasserbade, bis kein unverändertes p-Dinitroanthrarufin mehr zuweisen ist, verdünnt hierauf mit 200 Litern heifsem Wasser, filtriert, setzt zum Filtrat Kochsalz, so scheidet sich die Diamidodioxyanthrach disulfosäure $C_{14}H_2O_2.(OH)_2.(NH_2)_2.(SO_3H)_2$ in Form ihres Natrium aus. Geht man bei diesem Verfahren vom p-Dinitrochrysazin aus, so k man zur Diamidochrysazindisulfosäure. Während die Stellung der l Hydroxylgruppen im Anthrarufin 1,5 ist, ist sie im Chrysazin 1,6, w also gerade diese beiden Nitrobioxyanthrachinone sich für diesen Prozeſs e

Traubenzucker.

Mit Traubenzucker oder Milchzucker reduziert man so, daſs m alkalischen Lösungen eine etwa zehnprozentige Lösung von ihnen set zum Kochen erhitzt. Er wird vielfach zur Reduktion von Farbstoffe l den Verbindungen verwendet.

Vohl[2] kam mit seiner Hilfe so vom Nitrobenzol zum Anilin, ersteres zu einer Lösung von Traubenzucker in starker Kalilauge setzt das Produkt, um eine vollkommenere Umwandlung zu erzielen, mehrf Wasserdampfstrom über diese Mischung abdestillierte.

Seine technische Verwendung, die hinsichtlich der die Azokör treffenden Angaben auch grofses theoretisches Interesse bietet, da neue Klasse derselben zugänglich gemacht hat, ersehen wir aus fol

Zur Reduktion von Nitroalizarinblau[3] wird 1 Teil von ihm in 5(Wasser suspendiert, mit $2^1/_2$ Teilen 35prozentiger Natronlauge und Traubenzucker versetzt, und auf 70—80° erwärmt, bis eine mit Sä setzte Probe nach dem Abfiltrieren und Auswaschen sich rein blau moniak löst. Ist dies der Fall, so säuert man die Masse an, filtr entstandene Amidoverbindung ab und wäscht gut aus.

[1] *D. R.-P.* 103395. — [2] *J. B.* 1863. 410. — [3] *D. R.-P.* 59190.

Azofarbstoffe in alkalischer Lösung zu reduzieren, so werden näfs zerstört. Wenn aber der Azofarbstoff von einem Nitr- io ist es möglich, zu bestimmten Reduktionsstufen zu kommen. uER[1] zum p-Azoanilin, indem er zunächst p-Nitranilin

NO_2

NH_2

ie Diazoverbindung

NO_2

N
‖
N
|
OH

ulfosäure[2] paart. Von dem so erhaltenen roten Azofarbstoff

NO_2

N
‖
N

OH

NaO_3S SO_3Na

a 1000 Litern Wasser unter Zugabe von 100 Litern Natron- B. gelöst, worauf die Mischung auf 50° erwärmt, 30 kg on 75 % Reingehalt zugesetzt und das ganze vier Stunden eratur gehalten wird. Nun wird weiter auf 80—100° er- a nach und nach noch 50 kg Traubenzucker eingetragen. e Lösung entfärbt sich rasch, wird braun, und es scheidet

N = = N

NH_2 NH_2

352. — [2] *D. R.-P.* 6715.

ab, das auf einem Filter gesammelt wird. Durch Auflösen in Säure nochmaliges Fällen mit Natronlauge wird es gereinigt.

Zink.

Um dem Zink eine möglichst grofse Oberfläche zu geben, läfst m im geschmolzenen Zustande, direkt aus der Flamme des Gasgebläs einzelnen Tropfen auf einen untergestellten Thonteller fallen und zerscb die so erhaltene Folie. Zur Erhöhung seiner Wirksamkeit verkupfert verplatiniert man es. Man kann mit Zink in neutralen, alkalischen sauren Lösungen arbeiten.

a) Alkoholische Flüssigkeiten und neutrale Salzlösungen

Eine nicht leichte Aufgabe ist es, aus Molekülen mit mehrfachen dungen ein Halogenatom herausnehmen zu sollen, ohne dafs gleid Wasserstoffaddition stattfindet. Dieses gelang aber LIEBERMANN und Sc indem sie das Phenylpropiolsäurehydrobromid, also eine Bromzimtsäure

$$\begin{array}{c}Br-C-C_6H_5\\ \parallel\\ H-C-COOH\end{array} + H_2 = \begin{array}{c}H-C-C_6H_5\\ \parallel\\ H-C-COOH\end{array} + HBr$$

mit ihrem doppelten Gewicht Zinkfeile und ihrem zehnfachen an abs Alkohol 3—4 Stunden am Rückflufskühler kochten. Mittels des Verfahrens läfst sich auch die β-Bromzimtsäure und, wenn auc schwerer, die α-Bromzimtsäure resubstituieren, also auf ihre entspre Zimtsäure zurückführen. Um die aus der Resubstitution des Phenylp säurehydrobromids entstandene Säure zu gewinnen, wurde die vom Zink gossene alkoholische Lösung, welche die Säure zum Teil als Zinksalz e mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt und der Alkohol au Wasserbade vollständig verjagt. Hierauf wurde die organische Säure Zusatz von Salzsäure in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und die äth Lösung zur Entfernung aller Salzsäure mit Wasser gut durchgeschüttelt. Abdestillieren des Äthers blieb eine ölige Säure zurück, die alsbald krystallinisch erstarrte, und bromfrei war.

Viele Ammonium- und Aminsalze entwickeln in Gegenwart vo und Eisen bei gewöhnlicher Temperatur, aber besser noch bei 40° und aus Wasser Wasserstoffgas. Daher gelang es LORIN[2] Aceton in Is alkohol umzuwandeln,

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}CO + H_2 = \frac{CH_3}{CH_3}{>}CH.OH.$$

indem er es zu einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Ammoniu und in diese Zink und Eisen gab. Die Theorie des Verfahrens wird de der Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin mittels Eisen und schein genügenden Mengen Salzsäure (siehe Seite 956) entsprechen. LEYKAU

[1] *B.* 25. 950. — [2] *Ann.* 139. 374. — [3] *J. pr. Ch.* 1. 19. 124.

ıe Lösung von Kupfervitriol in 3 Teilen Wasser, nachdem sie
t, beim Einbringen von Zinkblechen eine bedeutende Menge
ıtwickelt. In wie vorzüglicher Weise verkupfertes Zink[1]
logenisieren verwendbar ist, ersehen wir daraus, dafs GLAD-
:[2] nach folgendem Verfahren über 99% der Theorie an
ıethyl erhielten.

$$CH_3J + H_2 = CH_4 + HJ\,.$$

Zink wird etwa viermal mit einer 2 prozentigen Kupfer-
;ossen und jedesmal bis zur Entfärbung der Lösung in ihr
əm gut ausgewaschenen und mit Alkohol benetzten ver-
ird ein 600 ccm fassender Kolben und ein darauf sitzendes,
l 3 cm weites, als Kühlrohr dienendes Rohr gefüllt. Der
Weise verjüngte Kühlrohr mit dem Kolben verbindende
ner zweiten Durchbohrung einen Tropftrichter, durch welchen
gemischte Jodmethyl eingebracht wird, während in einem
; des aufsteigenden Kühlers abschliefsenden Stopfen aufser
ırohre ein zweiter Tropftrichter steckt, durch den zuweilen
tzung des Kupferzinks nachgegeben werden kann. 45 g Jod-
im Laufe von noch nicht 1½ Stunden 7 Liter Grubengas
:. Später hat WEIGTH empfohlen, das entweichende Gruben-
ölligen Befreiung von Jodmethyl noch nachträglich wiederum
leiten, in denen sich mit Alkohol befeuchtetes Kupferzink
upferzink begegnen wir noch Seite 1039 wieder.

b) Alkalische Lösungen.

ung kommen wässerige und alkoholische Kalilauge oder

MENNY[3] eignet sich die letztere Form speziell für die
omatischen Ketonen zu Alkoholen. Benzophenon geht, auf
lt, z. B. in Diphenylkarbinol über,

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!CO + H_2 = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!CH.OH\,,$$

ssigsäure und Zink Benzopinakon

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!C(OH)-(OH)C\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

alischen Lösungen kann man das Zink mit Kohlensäure

c) Saure Lösungen.

rd häufig Salzsäure verwendet. Doch ist darauf hinzuweisen,
t der Reduktion öfters die Bildung chlorierter Amine aus
sserstoffen beobachtet wird. (Dasselbe gilt von der Anwen-

— [2] *B.* 17. R. 520. — [3] *Ann.* 184. 175.

dung von Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure wie gleich bemerkt sei.) Di
scheinung ist wohl am einfachsten durch die Annahme zu erklären, daſs i
mediär gewisse Mengen von aromatischen Hydroxylaminen entstehen,
letztere setzen sich, wie BAMBERGER[1] gezeigt hat, unter dem Einfluſs des B
resp. Chlorwasserstoffs zu p-halogenisierten Aminen um. So wird aus N
benzol neben Anilin etwas p-Chloranilin erhalten; aus m-Nitrotoluol ent
das o-Chlor-m-toluidin $CH_3:NH_2:Cl = 1:3:6$; aus o-Nitrotoluol und
saurer Zinnchlorürlösung gewannen GABRIEL und STETZNER[2] gewisse M
einer chlorhaltigen Base, die wohl Chlor-o-toluidin $CH_3:NH_2:Cl = 1:2:5$
aus Nitro-p-xylol entsteht unter ähnlichen Bedingungen das Chlor-p-xyl
$CH_3:CH_3:NH_2:Cl = 1:4:2:5$ u. s. w.

Bei derartigen Umsetzungen kann das Halogen unter Umständen jed
eine andere als die Parastellung zur Amidogruppe einnehmen, z. B. die Ort
stellung, wenn die Parastelle besetzt ist. So bildet sich 2-Chlor-4-Brom
bei der Reduktion des p-Bromnitrobenzols mit Zinn und Salzsäure. Übrig
scheint auch die Natur des in Parastellung zur Amidogruppe befindlich
Substituenten einen Einfluſs auf den Verlauf der Reaktion auszuüben; d
nach der Reduktion des p-Nitrotoluols mit Zinnchlorür und Salzsäure fand
GABRIEL und STETZNER nur Spuren Halogen in der entstandenen roh
Aminbase. Man wird deshalb diese Reduktionsmethode in derartigen Fäll
vermeiden, wird Essigsäure zum Ansäuern nehmen u. s. w.

Schon GIRARD[3] führte mittels Zink und Salzsäure Schwefelkohlenst
CS_2 in Trimethylensulfid $(CH_2S)_3$ über. Jetzt giebt man meist zu der b
treffenden Lösung das Metall und setzt von Zeit zu Zeit Salzsäure
BISCHOFF[4] löste z. B. 5 g o-Nitrobenzoylmalonsäureester in 50 g absolut
Alkohol, gab in die erkaltete Lösung 14,7 g gereinigte Zinkblechschnitt
stellte das Ganze in Eis und leitete nunmehr einen Strom von trocken
salzsaurem Gas durch.

PALMER[5] kam durch Reduktion des Kakodylchlorids $(CH_3)_2AsCl$
bis dahin unbekannten Dimethylarsin, $(CH_3)_2AsH$, indem er granulier
Zink, welches etwas platiniert war, mit starkem Alkohol überschichtete
soviel Salzsäure hinzufügte, daſs ein mäſsig schneller Strom von Wasser
sich entwickelte. Darauf wurde aus einem Tropftrichter eine Mischung v
Kakodylchlorid, Salzsäure und Alkohol, jedesmal nur in geringer Menge,
gesetzt. Sogleich beginnt eine Reaktion, und mit dem überschüssig
Wasserstoff entweicht eine beträchtliche Menge des Reduktionsprodukts. Nach
dem Waschen des Gasgemenges durch Hindurchleiten desselben durch Wasser,
welches sich in zwei U-Röhren befand, und darauffolgendes Trocknen durch
Passieren einer mit Chlorcalcium gefüllten Röhre ward das Produkt in ein
Gefäſs geleitet, welches in eine Mischung von Eis und Salz getaucht war.
Das Dimethylarsin kondensiert sich, während der Wasserstoff, der noch etwas
nicht kondensiertes Produkt enthält, hindurchgeht und über Wasser aufge
fangen wird.

Arbeitet man mit Zink in essigsaurer Lösung, so bietet das den Vortei
vor Anwendung der Mineralsäuren, daſs das Metall schlieſslich durch Schwefl

[1] *B.* 28. 251. — [2] *B.* 29. 307. — [3] *Ann.* 100. 306. — [4] *Ann.* 251. 305.
[5] *B.* 27. 1378.

ɜgefällt werden kann. Dazu ist zu bemerken, dafs, falls man mineralsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff fällen will, man ɪtriumacetat zur Lösung zu setzen braucht, bis sie essig- Weiter soll nach LANGE[1] Schwefelwasserstoff aber Zink auch ɜuren Lösungen ausfällen, wenn man ihnen so viel von einem ı Salz wie Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Thonerdesulfat zusetzt, ındestens die Hälfte des in Lösung befindlichen Zinksalzes beträgt. der beiden ersten Salze könnte darauf beruhen, dafs sich beim ɜ Zinks saures Natrium- oder Kaliumsulfat bilden, welche nicht ıde sind, Schwefelzink gelöst zu halten. Die Wirkung des Alu- ɜ erscheint ziemlich unerklärlich.

suspendierte 30 g Berberinsulfat in 800 ccm Wasser, gab 80 ccm ccm konzentrierte Schwefelsäure und reichlich Zink zu, bis die ɪsserbade erhitzte Mischung klar geworden war, wozu eine be- ɪsserstoffentwickelung nötig ist. Das Filtrat wurde sodann, um eiben der Zinksalze zu erzielen, mit starkem Ammoniak unter ersetzt, worauf sich das Hydroberberin ausschied. Es wurde nach en in Chloroform gelöst, aus dem es nach dem Überschichten auskrystallisierte.

Zinkamalgam.

RGER und KNECHT[3] haben im Zinkamalgam in Gegenwart von ılfat ein erfolgreich anwendbares Mittel zur Umwandelung von ungen in Hydroxylaminverbindungen gefunden. Die Art des ·giebt sich aus folgendem:

trobenzol in 50 ccm Alkohol von 95 $^0/_0$ befindlich, wurden mit g von 12 g käuflichem Aluminiumsulfat in 100 g Wasser, dann prozentigem Zinkamalgam versetzt und zwei Stunden kräftig durch- indem man durch zeitweises Einstellen in Eiswasser dafür sorgte, ηperatur nicht viel über 5° stieg. Die von dem mit verdünntem ɪgewaschenen Zinkhydroxydschlamm rasch abgesaugte Flüssigkeit ; durch flottes Abdestillieren von Alkohol befreit, nach dem Er- Kochsalz versetzt und ausgeäthert; als Ätherrückstand hinterbleibt ıroxylamin

$$C_6H_5.NO_2 + 4H = C_6H_5.NH.OH + H_2O,$$

ı dem Abwaschen mit etwas Petroläther so rein ist, dafs es nicht iert zu werden braucht. Ausbeute 3,8 g.

ur Überführung von Para- und Metabromnitrobenzol in die ent- Hydroxylamine haben sich Zinkamalgam und Aluminiumsulfat, ıllen durch Erwärmen unterstützt, als vorteilhaft erwiesen; zur von p-Chlorphenylhydroxylamin ist es ebenfalls empfehlenswert.

Zinkstaub.

ηkstaub wird bei der Darstellung des Zinks im grofsen erhalten, in den eisernen Vorlagen, in welche das Zink aus Muffeln oder

P. 48691. — [2] *Ar.* 1892. 292. — [3] *B.* 29. 864.

Röhren destilliert, zuerst eine staubförmige Masse, eben der Zinkstaub, sammelt, der ein Gemenge von fein verteiltem Zink mit 10—20% Zink ist und häufig Cadmium enthält. Auch mufs er ein wenig Zinkhydr enthalten, welches letztere die Quelle für den Wasserstoff hergiebt, wenn durch Erhitzen mit ihm Reduktionen, bei denen gleichzeitig Wasser addition eintritt, ausführt.

Seine Qualität schwankt sehr, was bei seiner Darstellungsweise wunder nehmen kann. BAMBERGER[1] äufsert sich hierüber gelegentlich Darstellung von Phenylhydroxylamin mit seiner Hilfe, dafs es bei natürlich in erster Linie auf den Gehalt an Zink ankommt. Derjenige, welchem er eine Ausbeute von 57% des genannten Körpers aus Nitrob erzielte, enthielt — wie die Messung des äquivalenten Wasserstoffvolum im LUNGEschen Nitrometer ergab — 66,9%. Aber auch die physikal Beschaffenheit des Zinkstaubs ist von grofser Bedeutung. Er machte merkwürdige Erfahrung, dafs eine andere Sorte Zinkstaub von fast gleich Metallgehalt (67,3%), genau in der gleichen Weise angewandt, keine Phenylhydroxylamin, sondern nur Anlin lieferte. Diese enormen Untersch (0 und 57% der theoretischen Ausbeute) beruhen vielleicht darauf, dafs eine Sorte Zinkstaub gröfstenteils molecularen und daher unwirksamen Wasser-stoff entwickelt. Ähnliche Erfahrungen sind von uns auch schon bezüglich des Natriumamalgams (siehe Seite 988) mitgeteilt worden. Jedenfalls geht daraus hervor, dafs man bei der Darstellung empfindlicher Körper mittels Zinkstaub die Qualität desselben nicht aufser Acht lassen darf, also, wenn die Ausbeuten schlecht sind, diese sich durch Verwendung einer anderen Zink-staubsorte vielleicht verbessern lassen.

Der Zinkstaub hat aufserordentlich stark reduzierende Eigenschaften. Er reduziert sogar Kohlensäure unter entsprechenden Bedingungen zu Kohlenoxyd.

Mengt man nämlich ein Molekül Zinkstaub mit einem Molekül Calcium-karbonat (Kreide), so erhält man, wenn man das Gemisch im Verbrennungs-rohr mäfsig erhitzt, die nahezu theoretische Menge reines Kohlenoxyd.

$$Zn + CaCO_3 = ZnO + CaO + CO.$$

20 g Zinkstaub mit 30 g $CaCO_3$ ergaben so 6820 ccm Kohlenoxyd, die theoretisch entwickelte Menge hätte 6860 ccm betragen müssen. Das Kohlen-oxyd ist fast chemisch rein. Damit ist eine Methode gegeben, um bei hoher Temperatur Kohlenoxyd in statu nascendi auf Substanzen wirken zu lassen. Das Verfahren ist zu diesem Zwecke noch nicht benutzt worden. Weiter kann man auch Wasserstoff mittels Zinkstaub bei sehr hoher Temperatur in statu nascendi zur Wirkung bringen, was wohl von gröfserem Wert sein kann, aber ebenfalls noch nicht experimentell geprüft ist. Wird Zink-staub nämlich mit Kalkhydrat, das durch Befeuchten des Kalks mit wenig Wasser, Absieben und Trocknen bei 100° erhalten wird, gemengt und eben-falls in einem Verbrennungsrohr im Verbrennungsofen von hinten fort-schreitend mäfsig erhitzt, so erhält man nach der Formel

$$Zn + CaH_2O_2 = ZnO + CaO + H_2$$

eine regelmäfsige Entwickelung von sehr reinem Wasserstoff.

[1] *B.* 27. 1548.

ähte deshalb annehmen, dafs man, wenn man Kalk von der Beschaffenheit bei Zinkstaubdestillationen in Fällen, in denen es t, zumischt, leicht bessere Ausbeuten erhalten wird.
danken v. BAEYER die Einführung dieses wichtigen Reduktionses speziell zur Reduktion aromatischer Verbindungen verwendet, m zugehörigen Kohlenwasserstoff reduziert. Mit seiner Hilfe ekanntlich zuerst GRÄBE und LIEBERMANN [1] das Alizarin zum rie wir gleich weiterhin finden, worauf sie die Darstellung des Krapprotes, ausgehend von diesem im Teer reichlich vorkommenasserstoffe, durchführten, welche Entdeckung bekanntlich einen der Entwickelung der chemischen Industrie bedeutet.
rendung des Zinkstaubs ist eine sehr mannigfaltige. Man destil- die zu reduzierenden Verbindungen oder erhitzt sie mit ihm rohr. Man behandelt sie in neutralen Lösungen mit ihm. Hier Wirkungsweise durch Zusatz mancher Salze bereits durchaus iter arbeitet man mit ihm in alkalischen und sauren Flüssigkeiten. etzen in Flüssigkeiten ohne Anwendung eines Schüttelapparates , thut man gut, einen indifferenten Gasstrom durchzuleiten.

) Trockene Destillation und Einschlufsrohr.

ionen mit Zinkstaub führt man stets mit einem grofsen Überhm aus. Am besten destilliert man aus Röhren von schwer Glase, die im Verbrennungsofen liegen, unter gleichzeitigem ron Wasserstoff. Sollte die Einwirkung gar zu heftig sein, so rockenen Sand zu.
ınd LIEBERMANN [2] mischten das Alizarin mit sehr viel Zinkstaub das Gemenge in ein einseitig geschlossenes Verbrennungslegten sie eine einige Zoll lange Schicht Zinkstaub vor, und ca. einen halben Fufs der Röhre frei. Nachdem durch Klopfen enge Rinne hergestellt war, wurde erst der unvermischte Zinkıwachen Rotglut und dann nach und nach das Gemisch erhitzt. kalt gehaltenen Teil der Röhre setzten sich dann teils Krystalls ein bald erstarrendes Öl ab, das sich nach dem Umkrystallils als Anthracen erwies.
er Hilfe sind auch auf diesem Wege höchst wertvolle Übergänge 'haltigen Körpern mit geraden Kohlenstoffketten zu stickstofförmigen Atomkomplexen durchgeführt worden. So geht nach das Imid der Bernsteinsäure

$$\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array}\!\!>NH \quad \text{über in} \quad \begin{array}{l} HC=CH \\ | \\ HC=CH \end{array}\!\!>NH$$

ringförmigen Atomkomplex Pyrrol, wenn man es mit Zinkstaub ls dann LEBLANC im Anschlufs hieran, Homophtalimid, welches

). — [1] *Ann.* Suppl. 7. 297. — [2] *B.* 13. 1047.

sich vom Bernsteinsäureimid nur dadurch unterscheidet, daſs an Stelle einer CH_2-Gruppe die Gruppe C_6H_4 vorhanden ist, erhielt er Isochinolin

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2-CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle NH \quad \text{geht über in} \quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ CH=N\end{matrix}\right. .$$

Der trockenen Destillation mit ihrer kaum zu vermeidenden Überhitzung sehr nahe steht die sehr gemilderte und vielleicht an ihrer Stelle oft zu empfehlende Art, in der SEMMLER mit seiner Hilfe des Linalool $C_{10}H_{18}O$ zu Linaloolen $C_{10}H_{18}$ reduzierte. Er hatte schon Linalool mit metallischem Natrium und absolutem Alkohol reduziert, und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, das Linaloolen erhalten, doch besser gelang ihm die Sauerstoff-Entziehung auf folgende Weise. 20 Einschmelzröhren wurden mit etwa 150 g Linalool und Zinkstaub in gleichen Gewichtsmengen $3^1/_2$—4 Stunden auf 220—230° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde der Destillation mit Wasser unterworfen, das Destillat abgehoben und mit metallischem Natrium am Rückfluſskühler mehrere Stunden gekocht. Destilliert man von neuem, so geht das Ganze jetzt bei 165—168° über.

b) In Gegenwart von Wasser und Alkohol.

Schon MILLER[1] empfahl seine Verwendung zur Ausführung von Reduktionen in wässerigen Flüssigkeiten, weil sie in manchen Fällen ohne Anwendung von Säuren ebensogut wie sonst in deren Gegenwart von statten gehen, und in diesem Falle ohne Bildung von Zinksalzen (?) verlaufen, welche die Untersuchung der Reduktionsprodukte erschweren können. Er speziell spaltete Azofarbstoffe nach diesem Verfahren. Sie zerfallen bei dieser Reduktion unter Wasserstoffaufnahme an der doppelt gebundenen Stickstoffkette und liefern die Komponenten als Amidoverbindungen. So giebt Chrysoidin

$$C_6H_5.N=N.C_6H_3(NH_2)_2 + H_4 = C_6H_5NH_2 + C_6H_3(NH_2)_3$$

bei der Reduktion Anilin und Triamidobenzol.

Wir haben schon Seite 994 die neuere Methode TAFELS für diesen Zweck, die allgemeinerer Anwendung fähig und zuverlässiger zum Ziele führt, kennen gelernt.

Um vom Nitrobenzol zum Phenylhydroxylamin zu kommen, werden nach BAMBERGER[2] 10 g Nitrobenzol mit 500 g siedendem Wasser übergossen und auf einmal mit 75 g Zinkstaub, dessen Beschaffenheit also von gröſster Wichtigkeit ist (siehe Seite 1032), versetzt, welcher ein momentan eintretendes starkes Aufwallen bewirkt. Man erhält die Flüssigkeit $^3/_4$ Stunden in gelindem Sieden; das Nitrobenzol ist alsdann vollständig verschwunden. Die kochende Lösung wird sofort vom Zinkstaub abgesaugt, schnell abgekühlt, und zwar zum Schluſs zweckmäſsig mit Eiswasser, und mit Kochsalz gesättigt;

[1] *B.* 13. 269. — [2] *B.* 27. 1549.

...et sich bereits ein beträchtlicher Teil des Phenylhydroxylamins ...rystallflocken ab. Ausbeute bis 57 $^0/_0$ der Theorie.

... löst 10 Teile Phenyloxaminsäure in 200 Teilen siedendem Wasser ... nach dem Abkühlen auf 50° mit 30—40 Teilen Zinkstaub. ...ge wird 3—4 Tage auf der angegebenen Temperatur gehalten, ... die Lösung des Zinksalzes des Phenylglykokolls

$$\begin{array}{l} CO-NH-C_6H_5 \\ COOH \end{array} + H_4 = \begin{array}{l} CH_2-NH-C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O$$

...griffenen Zinkstaub abgegossen, das gelöste Zink durch Schwefel... ausgefällt, worauf aus dem stark eingeengten Filtrat Phenyl...skrystallisiert.

... dieses eine Reaktion von allgemeiner Anwendbarkeit ...e, würde sie also den Ersatz des doppelt gebundenen ...fatoms der Karboxylgruppe über ein Amidderivat hin... zwei Wasserstoffatome ermöglichen.

...erwendbarkeit des Verfahrens zum Dehalogenisieren ersehen wir ...ler Mitteilung E. FISCHERS.[2] Um vom Dijodpurin zum Purin zu ...ird 1 Teil sorgfältig gereinigtes Dijodpurin in 900 Teilen heifsem ...löst und mit 6 Teilen Zinkstaub eine Stunde am Rückflufskühler ... Es empfiehlt sich, während dieser Zeit einen ziemlich lebhaften ... Kohlensäure durch die Flüssigkeit zu leiten, um einerseits die ...alten und andererseits das Absetzen des Zinkstaubes zu verhindern. ...deter Operation ist das Purin vollständig als unlösliche Zink... gefällt, während die Flüssigkeit das Halogen als Jodzink enthält. ...stand erleichtert die Isolierung der Verbindung, denn es genügt, ...aub abzufiltrieren, mit ungefähr der fünffachen Menge Wasser auf ...rbade zu erhitzen und $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden mit Schwefelwasserstoffgas ...ln. Dadurch wird die Zinkverbindung zerlegt, und die filtrierte ... enthält das Purin fast frei von anorganischen Substanzen. Beim ...n im Vakuum bleibt es als nahezu farblose Masse in einer Aus... 65 $^0/_0$ der Theorie zurück.

...ER[3] hatte zur Darstellung von Sulfinsäuren die Chloranhydride ...äuren in ätherischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt (siehe ...h führt die Reduktion mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung nach ...SING und TRÖGER[4] weit schneller zum Ziele. Man trägt dazu das ...Naphtalinsulfochlorid langsam in den in einem geräumigen Kolben ... und anfangs gelinde erwärmten dünnen Brei aus Alkohol und ...reifachen theoretischen Menge Zinkstaub ein, und erhält die Masse ...enfalls durch jeweiligen Alkoholzusatz in der gehörigen Konsistenz. ...man das Reaktionsprodukt anhaltend mit einem Überschufs einer ... Sodalösung im Wasserbade behandelt hat, filtriert man und dampft ... zur Trockne. Ihm entzieht siedender Alkohol alsdann mit Leichtig...atriumsalz sowohl der α- wie der β-Säure.

...-P. 64909. — [2] *B.* 31. 2564. — [3] *B.* 9. 1501.
... *Ch.* 2. 47. 95.

c) In Gegenwart von Salzlösungen.

Über die Reduktionswirkung des Zinkstaubes in gewissen Salzlösungen sind wir durch drei Patente genauer unterrichtet. Sie sind einmal wieder ein Beweis dafür, wie an und für sich gute Methoden erst durch die Mitarbeiterschaft vieler auf ihren Höhepunkt gebracht werden. Die theoretischen Vorstellungen, auf die hin die beiden ersten Arbeitsweisen entstanden sind, werden aber immer ihren anregenden Wert behalten. Sie zeigen weiter, daß das für die Darstellung von aromatischen Hydroxylaminderivaten wohl nicht mehr zu übertreffende Verfahren, welches sich aus den beiden ersten entwickelt hat, kein Zufallsergebnis, sondern der Erfolg wohl überlegten Arbeitens ist.

Zur Darstellung des Azoxybenzols war es üblich, Nitrobenzol mit Alkohol und Alkalihydroxyd zu behandeln. Dieser Methode haftet der Übelstand an, daſs durch die Bildung sogenannter Metallimidverbindungen ein groſser Teil des Nitrobenzols verloren geht. Da deren Bildung zweifellos der Verwendung von Alkalihydroxyd zuzuschreiben ist, so versuchte DECHEND das letztere durch indifferente Salze zu ersetzen. Da der Alkohol aber mit Hilfe von Salzlösungen Nitrobenzol nicht zu reduzieren vermag, ersetzte er ihn wiederum durch Zinkstaub. Dieses Reagens bildet, wie damals schon bekannt war, mit konzentrierter Alkalilauge aus Nitrobenzol Hydrazobenzol. Zinkstaub, mit oder ohne Eisen, erzeugt dagegen durch Vermittelung wässeriger Salzlösungen, wie nunmehr DECHEND zeigte, aus Nitrobenzol leicht ein Gemenge von Azoxybenzol und Anilin.

DECHEND[1] verfährt hierbei derart, daſs er entweder das Gemenge des Nitrobenzols mit der wässerigen Salzlösung bis auf den Siedepunkt der letzteren erhitzt, und dann den Zinkstaub nach und nach einträgt, oder das Nitrobenzol wird zuerst erwärmt und darauf allmählich ein Brei von Zinkstaub und Salzlösung zugegeben. Drittens läſst sich die Reduktion des Nitrobenzols auch durch gleichzeitiges Erhitzen der drei Reagentien bewerkstelligen. Ein Zusatz von Alkohol und anderen Lösungsmitteln des Nitrobenzols erleichtert zwar den Eintritt der Reaktion, ist aber kein unbedingtes Erfordernis. Am besten bewährte sich ihm eine Lösung von Chlorcalcium, wenn auch andere Salze, wie Magnesiumchlorid, Kaliumkarbonat, Kaliumacetat u. s. w. ebenfalls verwendbar sind.

Die Quantität des aufgelösten Salzes spielt bezüglich der Reduktion insofern eine Rolle, als mit seiner Vermehrung eine Zunahme der Wirkungsfähigkeit des Zinkstaubes zu beobachten ist. So funktionieren Lösungen von Calciumchlorid, Kaliumkarbonat, Natriumchlorid besonders gut, wenn ihre Siedetemperaturen zwischen 103 und 115^0, bezw. 101 und 130^0, bezw. 104 und 110^0 liegen.

In gleicher Weise wie Nitrobenzol lassen sich nach DECHEND alle daraufhin von ihm geprüften Nitroverbindungen leicht reduzieren, z. B. o-Nitrotoluol, p-Nitrotoluol, p-Nitrobenzylchlorid, Dinitrobenzol, Pikrinsäure u. a. m.

Auch ist zu erwähnen, daſs eine Zugabe selbst bedeutender Mengen von Eisen zum Zinkstaub die beregten Reaktionen nicht beeinträchtigt.

[1] *D. R.-P.* 43230.

aktische Ausführung des Verfahrens beim Nitrobenzol z. B. ge-
danach etwa so: 100 kg Nitrobenzol werden auf 130° erhitzt
fortwährendem Rühren wird eine Mischung von 100 kg einer
bei 103° siedenden Lösung von Calciumchlorid und 100 kg Zink-
tragen. Die Reaktion tritt sofort ein. Nach ihrer Beendigung
ın dem Zinkhydroxyd die Öle durch Alkohol, Benzol oder andere
tel. Oder man löst das gebildete Zinkhydroxyd auf, und behält
›ben geringen Mengen mineralischer Bestandteile im Rückstand.
ı lassen sich dann die Öle durch jedwedes Lösungsmittel leicht
Die gebildeten Öle bestehen aus Azoxybenzol und Anilin.

$$C_6H_5.NO_2 + 6H = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O$$

$$2C_6H_5.NO_2 + 6H = \begin{matrix} C_6H_5-N \\ | \\ C_6H_5-N \end{matrix} \!\!> O + 3H_2O.$$

nung voneinander, sowie vom unveränderten Nitrobenzol geschieht
stillation und zwar am vorteilhaftesten unter Verwendung eines
Sobald die Temperatur des zurückbleibenden aus Azoxybenzol
en Öles 200° beträgt, unterbricht man die Destillation, denn Anilin
›benzol sind dann übergegangen.

zum Jahre 1893 kannte man als Zwischenglieder zwischen den
ıd Amidoverbindungen nur die verschiedenen Azostufen, in diesem
lang es, wie wir aus dem Vorangehenden wissen, zu zeigen, dafs
droxylaminderivate zu diesen Zwischenstufen gehören. Dafs dieses
ıeren Beobachtern solange entgangen ist, ist auffällig genug.
IL[1] hat nun konstatiert, dafs, wenn man irgend eine Nitroverbindung,
roäthan, Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Trinitrobenzol, die Nitroverbin-
les Toluols der Xylole u. s. w., des Naphtalins u. s. w., nitrierte
Amido- oder Hydroxylderivate, nitrierte Alkohole, Aldehyde und Ketone,
rierter Sulfosäuren und Karbonsäuren u. s. f. mit Wasser und fein-
Metall behandelt, in allen Fällen das Metall zu Hydroxyd oxy-
l und die Nitroverbindungen reduziert werden. Diese angeführte
e Reaktion hat er zuerst beobachtet. Sie entspricht der Gleichung

$$X \cdot NO_2 + 3H_2O + 2Me'' = X \cdot NH.OH + 2Me(OH)_2.$$

also zu den den Nitroverbindungen entsprechenden Hydroxylamin-

Bildung des hierbei auftretenden Hydroxylaminderivats ist leicht zu
Die Flüssigkeit enthält nämlich in allen Fällen schon nach ganz
Erhitzen eine Substanz, die aus Silbernitrat in schwach saurer, neu-
l ammoniakalischer Lösung sofort und in der Kälte reichlich me-
Silber abscheidet.
rend einige derartige Hydroxylaminderivate in der Fettreihe schon
kannt, aber schwer zugänglich waren, waren sie trotz mannigfacher
ender Versuche in der aromatischen Reihe nicht zu erhalten gewesen.

R.-P. 84138.

ıchlufs an diese Prinzipien der Methode verfährt WOHL zur Ge-
Phenylhydroxylamins folgender Art: 100 Teile Nitrobenzol und
lciumchlorid werden in 400 Teilen 60prozentigem Alkohol bei
elöst, dann werden möglichst rasch 150 Teile Zinkstaub zugegeben,
eaktion ohne Wärmezufuhr verläuft.
htlich des Zinkstaubes hat WOHL später[1] darauf hingewiesen,
Wirksamkeit durch Berührung mit elektro-positiven Metallen
erhöht wird, wie ja auch das GLADSTONE und TRIBEsche Zink-
eist. Man soll deshalb auch nach WOHL 100 kg Zinkstaub mit
ser aufschwemmen, dafs beim Rühren keine Bodenablagerung
n eine konzentrierte Lösung von 4 kg Kupfersulfat zufügen, und
ihren, bis die Lösung entfärbt ist. Sodann wird dieser kupfer-
kstaub abfiltriert, gewaschen und getrocknet.)
lich wird die Lösung mit dem zu reduzierenden Nitrobenzol noch
im Wasserbade erwärmt, bis das Auftreten des Anilins beginnt,
n der Chlorkalkreaktion erkennt. Nach dem Filtrieren vom Zink-
ird im Vakuum abdestilliert, bis sich zwei Schichten bilden, worauf
in Eis gestellt wird. Das ausgeschiedene Phenylhydroxylamin
augt, geprefst, mit Ligroin gewaschen und aus Benzol um-
t.
Darstellung der Metahydroxylaminbenzoesäure löst er 100 Teile
oesaures Natrium und 10 Teile Calciumchlorid in 1000 Teilen sieden-
r, trägt 75 Teile Zinkstaub ein, und kocht hernach noch einige
er Zinkstaub verbraucht ist. Dann wird abgesaugt. Der neue
äufserst leicht löslich, und daher ist er kaum als solcher, wohl
orm seiner Benzylidenverbindung zu isolieren. Zu dem Zweck
an die gekühlte Lösung mehrere Stunden mit Benzaldehyd, extra-
berschüssigen Aldehyd mit Äther, und sättigt kalt mit Kochsalz.
en gesteht die Masse bald zu einem Krystallbrei von benzyliden-
inbenzoesaurem Natrium.
GOLDSCHMIDT[2] soll es gelingen, fast alles Nitrobenzol zu Phenyl-
in zu reduzieren und jede Bildung von Anilin zu vermeiden, wenn
fs an die Methode von WOHL in ätherischer Lösung gearbeitet
löst Nitrobenzol in der zehnfachen Menge Äther, welchem man
kzentimeter Wasser zugesetzt hat, fügt überschüssigen Zinkstaub
Gramm Chlorcalcium hinzu und erwärmt drei Stunden lang auf
rbade. Man filtriert, läfst den Äther verdunsten und wäscht den
mit Ligroin.
Abänderung wird sich für manche Arbeiten im Laboratorium sehr
eisen.

nmehr folgenden Angaben lehren uns die Gründe, aus denen die
Methode zur Darstellung von aromatischen Hydroxylaminderivaten
n eine solche stellbaren Ansprüche erfüllt. Bei Verwendung von
n siedender wässerig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Chlor-
elche Methode allein im grofsen brauchbar wäre, liegen nämlich

-P. 84891. — [2] *B.* 29. 2307.

lien verwendet man in den Laboratorien neben fixem Alkali
ak. Bei dieser Reduktionsmethode soll Natronlauge bessere
Kalilauge geben. Auch hier scheint verkupferter Zinkstaub
swert.

wir mit Fällen, in denen Ammoniak zur Verwendung gelangt
ıt ammoniakalische Lösungen mit dem Metallpulver am Rück-
l benutzt sowohl wässeriges als auch alkoholisches Ammoniak,
:e aus etwa 60prozentigem Alkohol bereitet ist, weil stärkerer
u wenig Ammoniak löst.
ınd zur Reduktion des m-Dimethylanthrachinons nur folgendes
eckmäfsig: Je 5 g von ihm wurden, fein gepulvert, mit 30 g
t gemischt und mit 200 ccm konzentriertem wässerigem Am-
5 ccm einer Lösung von basischem Kupferkarbonat in Ammoniak
Unter häufigem Umschütteln wird anfangs gelinde erwärmt,
Stunden unter erneuter öfterer Zugabe einiger Kubikzentimeter
las etwas Kupferkarbonat gelöst enthält, gekocht. Nach dem
l filtriert, das Filtrat zur Trockene gedampft, und der Rückstand
extrahiert, in den das auf diesem Wege erhaltene Dimethyl-
ıinon in einer Ausbeute von 20—25 % übergeht.
;erer Dauer des Kochens giebt man also von Zeit zu Zeit etwas
ıoniak zu. Doch verläuft die Reaktion nicht immer glatt, so
:BACH,[2] als er freie Binitronaphtolsulfosäure in 1,5 Litern Wasser
inkstaub und nach kurzem Stehen Ammoniak zufügte, eine blut-
aus welcher sich statt des Reduktionsproduktes Krystalle von
$C_{20}H_{18}N_3O_{12}S_2$ abschieden.
N[3] löste eine Diazoverbindung in 10—15prozentigem Ammoniak
ıkstaub in kleinen Mengen zu, wobei sich die Flüssigkeit schwach
Sobald dieses nicht mehr eintrat, wurde die ammoniakalische
er Pumpe abgesogen und aus ihr die Hydrazinbase mittels Äther

ım Dehalogenisieren dient die Methode. So wird nach DINES-
ler 2-Brom-5-cymolsulfosäure das Brom fast vollständig eliminiert,
Teile von ihr mit 5 Teilen Zinkstaub und 25 Teilen konzen-
noniak ungefähr 18 Stunden im Autoklaven auf 170° erhitzt.
ıd FÖRSTER[5] erhielten, als sie Diphenyltrichloräthan in alkoho-
ıg mit Zinkstaub unter Zusatz von etwas Kupfersalz erhitzten,

$$\frac{H_5}{H_5}{>}CH-CCl_3 + 2H_2 = C_6H_5-CH{:}CH-C_6H_5 + 3HCl.$$

erausnahme des Chlors war also eine Kondensation hergelaufen.
aren die Ausbeuten nur mäfsig, und die Trennung vom eigent-
produkt, dem Diphenyläthan $(C_6H_5)_2CH-CH_3$, schwierig.

ıen nunmehr zur Verwendung der Natronlauge über, wobei wir
die Methode auch sehr viel in Gegenwart von Äthylalkohol,

h. 2. 41. 15. — [2] *B.* 14. 2030. — [3] *Ann.* 259. 283.
. 125097. — [5] *J. pr. Ch.* 2. 39. 299.

der zuweilen passend durch Amylalkohol vertreten wird, zur Ausfüh-
gelangt.

Führen wir als Übergang einen Fall an, in dem Ammoniak und Nat-
lauge gleichzeitig zur Verwendung gelangten. Anthrachinon selbst neigt
Reduktionen dazu, statt in Anthrahydrochinon in andere Derivate,
Anthranol u. s. w., überzugehen. Um vom Tetraoxyanthrachinon speziell
Tetraoxyanthrahydrochinon zu kommen, soll man nun folgender Art verfah-

In eine Lösung von 200 kg 20 prozentigem Tetraoxyanthrachin-
(Alizarinbordeaux), 1800 kg Wasser, 200 kg Ammoniak und 65 kg Nat-
lauge von 34° B. werden unter kräftigem Umrühren portionenweise 50
Zinkstaub eingetragen, indem man gleichzeitig das ganze auf 70—80°
wärmt. Es sei darauf hingewiesen, dafs, da nicht bis zum Kochen erh-
wird, auch das Ammoniak kaum aus der Lösung entweichen wird. Sob-
die Lösung eine rein gelbe Farbe angenommen hat, welche sich an der L-
nicht mehr rasch verändert, filtriert man in 400 kg mit Wasser verdü-
Salzsäure von 30%, wobei sich das Leukoalizarinbordeaux, das ist
Tetraoxyanthrahydrochinon,

OH OH OH OH ... OH OH — oder vielleicht — OH O OH OH ... OH H OH

in gelben Flocken abscheidet. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig, zw-
mäfsig unter Zusatz von etwas Wasser und Zinkstaub, erhält man die V-
bindung rein.

Auf dem gleichen Wege kann man das Hexaoxyanthrachinon reduzie-
(Diese Oxyanthrachinone lassen sich dann leicht mit primären Aminen
Farbstoffen kuppeln, siehe Borsäure im Kapitel „Kondensation". Diese K-
densation kann man weiter sogar mit dieser Reduktion vereinigen, indem
der Reduktionsmischung gleich das Amin zusetzt.)[2]

Wie die Verhältnisse mit sich bringen können, dafs die Reduktion
Zinkstaub und Alkali der mit Zinnchlorür und Salzsäure überlegen ist,
sehen wir aus folgendem:

Die von Fritzsche[3] und Thate[4] genauer untersuchte O-Nitrophen-
essigsäure $C_6H_4<^{NO_2}_{O.CH_2-COOH}$ liefert nach Thate mit Zinnchlorür
Salzsäure das Anhydrid einer gechlorten Amidophenoxylessigsäure.[5] And-
seits ist sie nach ihm durch Behandeln mit Natriumamalgam in die zugeh-
Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindung überführbar, indefs soll letztere
ihm so leicht zersetzbar sein, dafs freie Mineralsäuren sie wieder in A-
phenoxylessigsäure zurückverwandeln.

Trotz dieser Angaben gelingt es nun, die bei Umlagerung der Hyd-
verbindung zu erwartende p-Diamido-di-o-phenoxylessigsäure

[1] *D. R.-P.* 90722. — [2] *D. R.-P.* 92591. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 20. 283.
[4] *J. pr. Ch.* 2. 29. 145. — [5] *J. pr. Ch.* 2. 29. 182.

$$\text{[H----------HN} > C_6H_4 = \begin{matrix} C_6H_3 <^{NH_2}_{O.CH_2-COOH} \\ | \\ C_6H_3 <^{O.CH_2-COOH}_{NH_2} \end{matrix}$$
$$\text{).}CH_2-COOH \quad HOOC-H_2C.O$$

ıen, wenn man nur in Betracht zieht, dafs die durch Reduktion itrophenoxylessigsäure entstehende O-Amidophenoxylessigsäure als ung nicht als solche beständig sein kann, sondern, wenn man ı Zustande abzuscheiden sucht, sogleich als Anhydrid erhalten

$$C_6H_4 <^{NH-\!\!-\!\!-}_{O.CH_2.CO.}$$

ten mit geeigneten alkalischen Reduktionsmitteln wird man ls Natriumsalz in Lösung haben, und hernach durch Salzsäure id ausfällen können. Dazu verfährt man so, dafs man 2 kg oxylessigsäure[1] in 10 Litern Wasser unter Zusatz von 3 Litern von 40° B. löst. In die kochende Lösung werden nach und hselnd Zinkstaub und weitere Natronlauge eingetragen, bis die- ɜ farblos geworden ist. Hierzu sind etwa 3,2 kg Zinkstaub und onlauge (40° B.) erforderlich. Der Zutritt von Luft ist möglichst sen.

rägt die Mischung alsdann sofort unter Umrühren in überschüssige säure ein, und setzt das Erwärmen fort, bis der noch vorhandene n Lösung gegangen ist. Die Reaktionsflüssigkeit enthält nunmehr che Ausscheidung des weifsen Anhydrids. Dieses filtriert man völligen Erkalten ab, erhitzt es längere Zeit mit Natronlauge und das Natriumsalz der p-Amidophenoxylessigsäure in Lösung.

die mittels dieser Reduktionsmethode erhaltenen Amidoderivate ısung gar zu schwer abscheidbar, so wird man auch hier auf ihre lung verzichten, und sie gleich in der Lösung, in der sie entstehen, erarbeiten suchen.

ll man 5 kg Dinitrobenzil[2] $C_6H_4 <^{NO_2O_2N}_{CO-OC}> H_4C_6$ mit 50 Litern 1 23 kg Natronlauge von 36° B. mischen, alsdann die Flüssigkeit n erhitzen und langsam und in kleinen Portionen 10 kg Zink- hren, worauf die Flüssigkeit sich vollständig entfärbt. Hierauf dieselbe in 65 kg Salzsäure von 20° B. und läfst 20 bis 30 Mi- en. Sodann neutralisiert man das Ganze mit 22,6 kg Soda und er Niederschlag vom Zinkkarbonat wird mehrere Male mit kochen- r ausgewaschen, worauf die zusammengegossenen Flüssigkeiten, weil midoderivate aus ihnen nicht rein abscheiden lassen, direkt zur von Farbstoffen dienen.

) empfehlen CURTIUS und JAY[3] Diazoverbindungen mit Zinkstaub zu reduzieren, und die in der Lösung erhaltenen Hydrazinver- sogleich in der Lösung durch Kochen mit Salzsäure in Hydrazin, um innung es sich handelt, überzuführen. Man soll dazu 10 kg rohen Amidoessigsäureester mit 6 kg Natriumnitrit in kalter konzentrierter

-P. 55 506. — [2] *D. R.-P.* 44269. — [3] *D. R.-P.* 58751.

66*

wässeriger Lösung vermischen und einen Liter verdünnte Schwefelsäure langsam zugeben, daſs die Temperatur nicht über 10° steigt. Hierauf läſst man 2 kg Ätznatron in wenig Wasser gelöst zuflieſsen, trägt unter Umrühren 5 kg Zinkstaub ein und filtriert alsbald in überschüssige verdünnte Schwefelsäure, wobei sich Glyoxylsäure, Hydrazinsulfat und Natriumbisulfat bilden.

$$\underset{\text{Diazoessigester}}{CHN_2—COO.C_2H_5} + H_2 + NaOH = \underset{\text{Hydrazoessigsaures Natrium}}{CH(N_2H_2)—COONa} + C_2H_5.OH$$

$$CH(N_2H_2)-COONa + H_2O + H_2SO_4 = \underset{\text{Glyoxylsäure}}{CHO—COOH} + \underset{\text{Hydrazinsulfat}}{N_2H_4.H_2SO_4} + NaHSO_4$$

Das Hydrazin scheidet man aus der Lösung durch Zugabe von Benzaldehyd ab, mit dem es das ganz unlösliche Benzylidenhydrazin $C_6H_5.CH(N_2H_2)$ bildet, welches letztere man hernach durch Kochen mit verdünnter Säure wieder in seine Komponenten zerlegt.

Bamberger und Berlé[1] versuchten vergeblich Carvakrol, welches sie in schmelzendem Ätzkali bei einer Temperatur von 180—220° lösten, durch Zinkstaub zu reduzieren.

Zinkstaub und Natronlauge sind ebenfalls zum Dehalogenisieren verwendet worden. So soll man[2] Brom-o-amidobenzolsulfosäure

NH_2 | SO_3H | Br

durch Kochen mit diesem Gemisch in Amidobenzolsulfosäure überführen.

Ladenburg[3] empfiehlt bei derartigen Reduktionen dem Zinkstaub eine kleine Menge Eisenfeile zuzusetzen, doch wird wohl die leichte Verkupferung von Zinkstaub öfters vorzuziehen sein.

Er führte die Reduktion der Chlortropasäure $C_9H_9ClO_3$, die mittels Natriumamalgam durchaus nicht gelingen wollte, zur Tropasäure $\frac{C_6H_5}{H}>C<\frac{CH_2OH}{COOH}$ leicht und glatt durch, indem er die erstere nach und nach in die zehnfache Menge konzentrierter Kalilauge eintrug und zu der Lösung Zinkstaub und eine kleine Menge Eisenfeile setzte. Um vollständige Reduktion herbeizuführen, lieſs er das Reaktionsgemisch 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in Wirksamkeit, und gab während dieser Zeit noch mehrmals kleine Mengen Zink und Eisen zu, so daſs stets Wasserstoffentwickelung sichtbar war. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, vom überschüssigen Metall abfiltriert, mit Salzsäure übersättigt und das Zink durch kohlensaures Natrium ausgefällt. Schüttelt man das Filtrat nach dem Ansäuern schlieſslich mit Äther aus, so geht in diesen die Tropasäure über.

Die Verwendung von Zinkstaub und Natronlauge in Gegenwart von Alkoholen ersehen wir aus dem folgenden.

---

[1] *B.* 24. 3208. — [2] *D.R.-P.* 84141. — [3] *Ann.* 217. 11.

ER[1] hatte die Reduktion von Mono- und Dijodthioxen zu
lkoholischer Lösung anfänglich mit Natrium ausgeführt. Dieses
:fahren besafs jedoch in diesem Falle mannigfache Mängel. Es
stens 20 g Jodprodukt auf einmal verarbeitet werden und aufser-
:e die Reaktion stets sehr lange Zeit, während welcher das Ge-
ährend geschüttelt werden mufste. Ferner verflüchtigte sich
:währende Wasserstoffentwickelung ziemlich viel Thioxen. Endlich
emals, den Jodkörper völlig zu reduzieren, weshalb schliefslich
mlich umständliche Trennung des Thioxens von den restierenden
notwendig ist. Alle diese Übelstände waren vermieden, als er
Natrium Zinkstaub und alkoholische Natronlauge als Reduktions-
ıdete. Um 100 g Jodprodukt zu reduzieren, wendet man eine
100 g Ätznatron in 400 g Alkohol, sowie 150 g Zinkstaub an.
n Natronlauge wird das Jodprodukt aufgelöst, dann der Zink-
agen, und nun die Mischung eine Stunde lang unter Rückflufs
.sserbade erhitzt, nach welcher Zeit die Reduktion vollständig
ist. Das Thioxen samt dem Alkohol werden alsdann durch
abgeblasen.
ɪG und KÖNIG[2] geben nachstehende erprobte Darstellungsmethode
ɪndiamin zur Herstellung dieser Substanz innerhalb kurzer Zeit
Menge und in guter Ausbeute. Man löst 50 g o-Nitranilin in
m siedendem Alkohol, fügt 40 ccm einer 20 prozentigen Natron-
und trägt nun Zinkstaub in kleinen Quantitäten ein. Die
läuft ziemlich heftig und schreitet, wie sich durch das Aufwallen
it zu erkennen giebt, ohne äufsere Erwärmung weiter fort, wenn
h häufiges Eintragen von Zinkstaub und Umschütteln unterhält.
ger Zeit die zugefügte Natronlauge aufgebraucht — man erkennt
afs beim Zusatz einer neuen Portion Zinkstaub kein vermehrtes
:folgt —, so fügt man neuerdings 10 ccm Natronlauge hinzu,
Sieden und führt die Reduktion in der früheren Weise durch
Zinkstaub weiter. Der Zusatz von Natronlauge — je 10 ccm —
n- oder zweimal wiederholt werden. Die Reaktion ist etwa nach
beendet, wenn die rot-gelbe Farbe der Lösung in ein schwaches
ergegangen ist. Man filtriert und kocht den zinkhaltigen Rück-
ıl mit Alkohol aus. Die vereinigten alkoholischen Lösungen
Wasserstoffstrom im Wasserbade bis zum Verschwinden des
ärmt. Das zurückbleibende o-Phenylendiamin erstarrt nach dem
iner krystallinischen Masse, welche man auf Thontellern trocknet
t. Ausbeute beim vorsichtigen Arbeiten bis über 90 % der

$$C_6H_4(NO_2)(NH_2) + H_6 = C_6H_4(NH_2)(NH_2) + 2H_2O$$

ethode eignet sich auch zur Reduktion anderer Amidonitro-

1636. — [2] *B.* 28. 2947.

α) Essigsäure.

Ganz besondere Vorzüge besitzt der Zinkstaub, wie aus KRAFFTS[1] Ausführungen folgt, für Reduktionswirkungen in Gegenwart von Eisessig, weshalb wir diese Säure zuerst in Betracht ziehen. Dieses bequem zugängliche und wirksame Wasserstoffgemisch hält die organische Substanz meist leicht in Lösung, verzehrt sich nicht rasch, selbst bei andauernder Verwendung in der Hitze, und ist vom Hauptprodukt ohne besonderen Verlust an Zeit und Material meist leicht zu trennen. Durch die krystallisierbare Säure wird das Metall in Abwesenheit leicht reduzierbarer Körper auch beim Erwärmen nur sehr langsam angegriffen, und die Essigsäure büfst ihre Wirkungsweise bis zum Ende der Operation um so weniger ein, als das entstehende Zinksalz sich zu kompakten Krusten vereinigt. Deshalb kann auch zuletzt das lösliche Endprodukt durch einfaches Abgiefsen der Eisessiglösung und Ausfällen mit Wasser, falls es darin unlöslich, in wenigen Augenblicken isoliert werden. In Glasgefäfsen, in denen eine energische Digestion nicht möglich ist, wird allerdings ein Teil des Zinkstaubes durch das sich allmählich absetzende Zinksalz umhüllt; allein, wenn man das Metallpulver nicht auf einmal, sondern nach je 2 bis 3 Tagen portionsweise zufügt, so bietet es auch ohne Verwendung beträchtlicher Mengen bis zum Schlusse eine wirksame Oberfläche. Dieses störende Zusammenballen wird durch das sich bildende Zinkacetat veranlafst, welche Eigenschaft nach späteren Beobachtungen dem Zinksulfat schon in Anwesenheit von sehr wenig Wasser nicht zukommt. Deshalb arbeitet man im Anschlufs an diese Erfahrung vorteilhafter so, dafs man die zu reduzierende Substanz in Eisessig löst, und nun portionsweise 25prozentige Schwefelsäure mit Zinkstaub einträgt, bis schliefslich völlige Reduktion erzielt ist.

Es werden sich übrigens bei Alkoholen, die nach dieser Methode aus Aldehyden reduziert werden, sofort deren Essigester bilden, und das Entsprechende gilt von Amidokörpern. Man wird also sehr oft das Reduktionsprodukt sogleich in Form seines Acetylderivats gewinnen.

Wie GIBS und SCHMITZ[2] mitteilen, werden in Eisessiglösung bei 100° nicht reduziert die fetten Ketone, ebensowenig diejenigen aromatischen Ketone, bei welchen die Karbonylgruppe mit keinem aromatischen Kern unmittelbar verknüpft ist. Die übrigen Ketone werden glatt in Pinakone verwandelt, und zwar verläuft die Reaktion beim Acetophenon und seinen Homologen langsam, beim Benzophenon und seinen Homologen rasch. Die Versuche wurden so ausgeführt, dafs eine Lösung des betreffenden Ketons in Eisessig mit dem Doppelten der berechneten Menge Zinkstaub allmählich versetzt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt wurde, bis der Zinkstaub annähernd in Zinkacetat verwandelt war.

Weiter ist bei dieser Art des Arbeitens die Gefahr vorhanden, dafs der Eisessig gleichzeitig seine kondensierende Wirkung geltend macht. Die Reaktion verläuft z. B. glatt bei Anwendung von Benzaldehyd, welcher durch Zinkstaub und Eisessig, wie TIEMANN[3] constatierte, unschwer in Essigsäurebenzylester,

$$C_6H_5-CHO + H_2 + CH_3-COOH = C_6H_5-CH_2.OOC-CH_3 + H_2O,$$

---

[1] *B.* 16. 1715. — [2] *J. pr. Ch.* 2. 51. 591. — [3] *B.* 19. 355.

ist. Man erhitzt zu dem Ende das Reaktionsgemisch ca.
am Rückflufskühler zum gelinden Sieden, giefst die über dem
Zink und dem ausgeschiedenen Zinkacetat stehende Flüssigkeit
eutralisiert die saure Lösung mit Soda oder Kreide und nimmt
produkt in Äther auf. Die ätherische Lösung wird behufs Ent-
ıangegriffenem Benzaldehyd mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt,
den Äther absiedet und den Rückstand der Destillation unter-
den reinen Ester liefert. Als aber TIEMANN Oxybenzaldehyd
eren versuchte, bekam er bereits komplizierte durch Konden-
ndene Produkte.

ıerkwürdig ist, dafs bei dieser Art der Reduktion im Trioxy-
ı (Purpurin) ein anderes Hydroxyl reduziert wird, als wenn man
er Lösung arbeitet. Im Purpurin läfst sich nämlich durch Be-
t Reduktionsmitteln in alkalischer Lösung mit Leichtigkeit eine
ıppe durch Wasserstoff ersetzen, und zwar gelangt man so zum
urin.

O OH OH O OH OH $+ H_2 =$ O OH O OH $+ H_2O.$

die Reduktion aber in ganz schwach alkalischer, neutraler oder
ung bewerkstelligt wird, entsteht nicht Xanthopurpurin, sondern
Weise Chinizarin.

O OH O OH.

ızeitig werden auch die Ketongruppen des Anthrachinonkörpers
duziert unter Bildung von Reduktionsprodukten (Leukoderivaten)
ırins, welche sich dann wieder durch Oxydation leicht in letzteres
lassen.
ders glatt verläuft die Reduktion des Purpurins in Eisessiglösung
staub. Hierbei entstehen nacheinander zwei verschiedene Leuko-
s Chinizarins, von denen das zuerst entstehende weit leichter in
übergeht als das andere. In diesen sind also wahrscheinlich das
beide Chinonsauerstoffe zu Hydroxyl reduziert, woraus sich ihre
hte Wiederoxydierbarkeit erklärt. Als Oxydationsmittel dient ein-
ntrierte Schwefelsäure, die das Reduktionsprodukt I bei 70—90°
Augenblicken, das Reduktionsprodukt II erst bei 120—130° in
überführt.
eduktion[1] geht unter Wärmeentwickelung rasch vor sich und ist

—

[1] .-*P.* 89027.

so stark abkühlen, daſs immer ein Teil der Essigsäure gefroren
it viel **Kondensationsprodukte entstehen.** Verfährt man
i nach Vorschrift, so verläuft die Reaktion beinahe quantitativ.
ner halben Stunde eine Probe sich als bromfrei erweist, wird
Wasser verdünnt, mit Soda annähernd neutralisiert und mit
ils extrahiert. Die durch Soda von aller Essigsäure befreite
ing hinterläſst nach dem Entfernen des Äthers eine Flüssigkeit,
mm Druck zum gröſsten Teil zwischen 110 und 120° über-
n haben sich nur minimale Mengen von Kohlenwasserstoffen
itionsprodukten gebildet. Die Ausbeute beträgt 80 % der
der Verseifung liefert das Acetat dann ein Terpenol.
taub und Eisessig führten auch EBERT und KLEINER[1] Naphthalin-
$C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$ in Naphthalindisulfhydrat $C_{10}H_6(SH)_2$ über.
ifangs das Disulfochlorid in ein siedendes Gemisch von Zinn
eingetragen. Da aber die Reduktion auf diese Weise sehr
statten ging, wurde das Chlorid im Verhältnis von 1 : 20 in
und nach und nach unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit
Zinkstaub versetzt. Vor vollständigem Erkalten des Reaktions-
de der überschüssige Zinkstaub durch Salzsäure in Lösung ge-
asser verdünnt, das abgeschiedene Dimerkaptan $C_{10}H_6(SH)_2$ ab-
chen, durch Pressen zwischen Papier gereinigt und in kochendem
:, nachdem Versuche, es mit Äther auszuschütteln oder mit
iberzutreiben, nicht befriedigend ausgefallen waren. Durch Zu-
iolischem Bleiacetat wurde aus der alkoholischen Dimerkaptan-
Bleidimerkaptid gefällt und dieses, nach längerem Auskochen
owie Nachwaschen mit Alkohol und Äther, in Wasser suspen-
Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem erhaltenen Niederschlage
utem Auswaschen und Absaugen das Disulfhydrat durch Dige-
iolutem Alkohol extrahiert und nach dem Abdestillieren des
gewonnen werden.

itaub und Eisessig, welche alle Peroxyde sehr schnell reduzieren,
t nnd VILLIGER[2] auch das Diäthylperoxyd zu Alkohol reduziert

$$C_2H_5-O-O-C_2H_5 + H_2 = 2C_2H_5-OH.$$

in Zinkstaub zu einem Gemisch desselben mit Eisessig, so tritt
ung ein, die Reaktion geht aber nur unvollständig vor sich, weil
ub durch das gebildete Zinkacetat zu einer festen Masse zusammen-
de deshalb Schwefelsäure zugesetzt, welche auch hier das Zu-
verhindert. 5 g Äthylhyperoxyd wurden nämlich in 30 g Eisessig
mählich 30 g 25 prozentige Schwefelsäure und 15 g Zinkstaub
teln mit der Vorsicht eingetragen, daſs die Temperatur 25°
. Am nächsten Tage wurde vom Zinkstaub abgegossen, und
iger Natronlauge zur Zersetzung des Essigesters gekocht. Hier-
Drittel der Flüssigkeit abdestilliert, und aus ihr der Alkohol

15. — [2] *B.* 33. 3390.

durch Pottasche abgeschieden. Ausbeute 4,5 g an nochmals destillierten Alkohol.

Verdünnte Essigsäure ist auch verwendbar, und kommt in Betracht, wenn der zu reduzierende Körper in Eisessig unlöslich ist. Die Methode eignet sich zur Ausführung sehr empfindlicher Reduktionen. So fanden E. Fischer und Tafel,[1] dafs eine verdünnte wässerige Lösung von α-Akrose durch Zinkstaub und Essigsäure auf dem Wasserbade in einer Stunde reduziert ist. Die filtrierte Flüssigkeit fällten sie mit Schwefelwasserstoff, das Filtrat hiervon verdampften sie im Vakuum auf dem Wasserbade. Den Rückstand nahmen sie in absolutem Alkohol auf, filtrierten wiederum, worauf auf Ätherzusatz die α-Akrose ausfiel. Sie ist bekanntlich der erste synthetisch dargestellte Zucker, gärt wie der natürliche mit Hefe u. s. w.

Die mitgeteilte Dehalogenisierung des Tetramethyläthylenbromids, welcher ein Körper mit doppelter Bindung entsteht, zeigte uns bereits, Zinkstaub zusammen mit Essigsäure ein Reduktionsgemisch giebt, welches kein starkes Bestreben zeigt, Wasserstoff anlagernd zu wirken. Namentlich ist, obgleich doch Wasserstoff in statu nascendi zur Verfügung steht, diese Kraft nicht so grofs, um Stickstoffatome unter an und für sich hierzu günstigen Bedingungen als Ammoniak abzuspalten. Daher eignet das Gemisch sich z. B. besonders zur Reduktion von Nitraminen, und versagt hier sogar nicht unter sehr schwierigen Verhältnissen, wo dann allerdings die Ausbeuten schlecht werden.

So teilt Hinsberg[2] mit, dafs bei der Einwirkung von Zinnchlorür oder von Zinnstaub und Natronlauge auf Benzolsulfonitramid

$$C_6H_5-SO_2.NH.NO_2 + 8H = C_6H_5-SO_2NH_2 + NH_3 + 2H_2O$$

die Reduktion stets bis zur Abspaltung des einen Stickstoffatoms in Form von Ammoniak und Bildung von Benzolsulfamid geht. Die Darstellung des Benzolsulfohydrazins

$$C_6H_5-SO_2.NH.NO_2 + 6H = C_6H_5-SO_2.NH.NH_2 + 2H_2O$$

gelingt aber leicht, wenn man wie folgt verfährt:

20 g des Kaliumsalzes $C_6H_5SO_2N<^{K}_{NO_2}$ werden mit 20 g Zinkstaub verrieben und in ca. 200 ccm Wasser suspendirt. Man fügt sodann im Verlauf etwa einer halben Stunde 10 ccm Eisessig in kleinen Portionen zu und sorgt durch Einwerfen von Eisstückchen in die Flüssigkeit für gute Kühlung, sowie durch Umschütteln für stete Mischung der Komponenten. Nach Verlauf von weiteren 2 Stunden, während welcher noch öfters umgeschüttelt wird, filtriert man von dem zinkhaltigen Niederschlage ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion. Der nach einiger Zeit ausfallende, übrigens geringe Niederschlag besteht aus der Verbindung $(C_6H_5SO_2)_2NOH$; wie die Analyse der Substanz bewies.

---

[1] *B.* 22. 99.
[2] *B.* 27. 600.

man das salzsaure Filtrat mit etwas Benzaldehyd, so entsteht
stallinischer, meistens etwas gelb gefärbter Niederschlag, welcher
allisieren in farblose Nädelchen vom Schmp. 110° verwandelt
Analyse ergiebt, liegt hier die Benzalverbindung des Benzol-
$C_6H_5SO_2.NH—N=CH.C_6H_5$ vor.
gung der Benzalverbindung in ihre Komponenten gelang aber
ie Hydrazingruppe unter den Spaltungsbedingungen sogleich
f die SO_2-Gruppe des Benzolsulforestes wirkte. Dadurch ent-
ıe Mengen Phenylmerkaptan u. s. w. Immerhin ist aber nach
der gesuchte Körper erhalten worden, und anderes Ausgangs-
ler Reingewinnung der Hydrazinverbindung keine Schwierigkeit
ich so aufs beste verarbeiten.
hnliches allgemein verwendbares Verfahren ist von FISCHER[1] be-
ender Art beschrieben worden. 30 g Nitrosamin werden mit 150 g
Essigsäure gemischt, worauf Alkohol bis zur vollständigen Lösung
gesetzt wird. Die Lösung läfst man allmählich in 200 g 90pro-
ols, in dem 100—150 g Zinkstaub suspendiert sind, unter Um-
efsen. Auf diese Weise kann man die Temperatur, die 30°
en soll, und am besten zwischen 10 und 20° gehalten wird,
eren. Schliefslich wird im Wasserbade erwärmt und heifs
sodann mit Natronlauge so stark übersättigte Filtrat, dafs der
s Zinkhydroxyds wieder in Lösung geht, wird mit Wasserdampf
mit Äther extrahirt. Später liefs er[2] einmal zur Gewinnung
nylhydrazin ein Gemisch von 5 kg Methylphenylnitrosamin und
g unter fortwährendem Rühren in ein Gemenge von 35 kg
kg Zinkstaub eintragen. Auch hier wurde während der mehrere
lernden Operation die Temperatur des Gemisches durch ein-
tücke zwischen 10 und 20° gehalten, wozu 45 kg Eis nötig
em sodann noch einige Stunden gerührt war, wurde schliefslich
der Reduktion zum Sieden erhitzt.
CH[3] kam auf diesem Wege vom Nitrobenzylphenylnitrosamin
derivat. Wie verschieden die Reduktionen so komplizierter
ch den angewendeten Mitteln verlaufen, ersehen wir aus seinen
onach sich bei der Reduktion des Nitrobenzylphenylnitrosamins
les reduzierenden Agens folgende drei verschiedenen Produkte
ır bei Anwendung von

Salzsäure: Phenylindazol,

$$CH_2.N(NO)C_6H_5 + 4H_2 = NH_3 + 3H_2O + C_6H_4\langle {N \atop CH} \rangle N.C_6H_5;$$

nalgam in alkoholischer Lösung: o-Amidobenzylanilin,

$$_2.N(NO)C_6H_5 + 6H_2 = NH_3 + 3H_2O + NH_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5;$$

. 153. — [2] *Ann.* 236. 198.
99.

ois[1] verfuhr zur Darstellung des Thiophenols $C_6H_5.SH$ so, daſs
misch aus 40 Teilen Schwefelsäure, 1200 Teilen Wasser und
Zinkstaub nach dem Abkühlen auf 0° und unter beständigem
weder 100 Teile Phenylsulfochlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ oder das Roh-
117 Teilen Phosphorpentachlorid und 100 Teilen trockenem phenyl-
Natrium eintrug. Nachdem die Mischung einige Stunden in der
iden hat, erhitzt man zum Sieden, bis die Flüssigkeit nicht mehr
treibt das Thiophenol mit Dampf über und extrahiert es aus dem
t Äther. Ausbeute 80—85 %. Aus Tolylsulfochlorid erhält man
che Weise Thiokresol in einer Ausbeute von 70—75 %, α- und
lfochlorid liefern nur etwa 50 %. Die Gewinnung des Naphthalin-
s mittels Zinkstaub und Eisessig lernten wir schon Seite 1051

Reduktion kann aber weiter gehen, nämlich zur Abspaltung
chwefels führen. Denn wenn man die Mono- oder Disulfosäuren
yanthrachinons mit geeigneten Reduktionsmitteln behandelt, so
oder beide Sulfogruppen unter Schwefelwasserstoffentwickelung
. h. durch Wasserstoff ersetzt. Die Reaktion,[2] welche zuerst an
säuren der Anthracenreihe beobachtet ist, verläuft z. B. sehr glatt
saurer Lösung bei Temperaturen, welche 100° nicht übersteigen.
ionsmittel können Zinkstaub, Aluminium, Eisen u. s. w. ver-
len. Nachdem man z. B. nach der im Patent 87729 dargelegten
chliefsenden Methode Dinitroanthrachinon in Hexaoxyanthrachinon-
übergeführt hat, spaltet man, um zum Hexaoxyanthrachinon zu
f diesem Wege beide Sulfogruppen ab. Man erhitzt dazu z. B.
Dinitroanthrachinon und 200 kg Oleum von 40 % SO_3-Gehalt mit
Zusatz von Schwefel einige Stunden auf 110—130°. Hierauf
die Schmelze in 2000 Liter kaltes Wasser, erhitzt die so erhaltene
e Lösung von Hexaoxyanthrachinonsulfosäure zum Kochen und
ngsam 20 kg Zinkstaub ein. Unter Schwefelwasserstoffentwickelung
h sehr reines Hexaoxyanthrachinon ab, welches durch Filtration
ichen als solches gewonnen wird.

: merkwürdigen Erfolgen führt die Anwendung von konzentrierter
e. Ihre uns von der Oxydation mit Schwefelsäure und von der
mit Schwefelsesquioxyd her bekannte hydroxylierende, also oxy-
Wirkung, macht sich hier sogar neben dem metallischen Zink

wendung von Zinkstaub und konzentrierter Schwefelsäure kann man
Nitrokörpern gleichzeitig die Nitrogruppe reduzieren und durch
tionswirkung eine Einführung von Hydroxylen erreichen, und da-
zteren noch die Stellung durch die vorhandenen Nitrogruppen
So wird aus Nitrobenzol p-Amidophenol $C_6H_4<^{OH}_{NH_2}$, aus
zoësäure $C_6H_4<^{NO_2}_{COOH}$, p-Amidosalicylsäure $C_6H_3\begin{cases}OH\\NH_2\\COOH\end{cases}$ und aus

2319.
P. 103898.

ı ein mit überschüssigem Zinkstaub versetztes Gemisch gleicher
:α_1-Dimethylpyrrol und Wasser unter gutem Umschütteln erst
, dann rauchende Salzsäure allmählich eingetragen. Verwendet
nehr als 20 g Ausgangsmaterial, so ist die Reduktion bereits
; Minuten beendet, was man daran erkennt, dafs die saure Lösung
nspanreaktion mehr giebt. Man übersättigt jetzt mit Natron-
iert mit Äther, und reinigt das Reduktionsprodukt durch Destil-

J[1] hat gefunden, dafs die salpetersauren Salze primärer aro-
nidoverbindungen in kalter wässriger oder alkoholischer Lösung
t von Zink, Zinkstaub und irgend einer Säure, sei dieselbe nun
ıwasserstoffsäure, sei dieselbe Salpetersäure, Schwefelsäure oder
in Diazoverbindungen übergehen. Den Reaktionsverlauf giebt
ichung wieder:

$$H_2—HNO_3 + Zn + 3HCl = C_6H_5—N\equiv N—Cl + ZnCl_2 + 3H_2O,$$

sche Durchführung sich folgendermafsen gestaltet: 15,5 Teile
s Anilin, oder 9 Teile Anilin unter Hinzufügung der zur Bildung
ötigen Menge Salpetersäure, werden in 500 Teilen Wasser gelöst
a Abkühlen mit Eis erst mit ungefähr 7 Teilen Zinkstaub, darauf
ırendem Rühren mit 34 Teilen Salzsäure von 1,16 spec. Gew. und
lpetersäure von 1,4 spec. Gew. allmählich versetzt. Nach einiger
Umwandlung in das salzsaure bezw. salpetersaure Diazobenzol
kann dieses nunmehr in der Lösung weiter verarbeitet werden.

v[2] behandelte, um zum m-Toluidin zu kommen, m-Nitrobenz-
Phosphorpentachlorid, und reduzierte das Chlorprodukt mit Zink-
koholischer Salzsäure

$$—NO_2—CHO + PCl_5 = C_6H_4—NO_2—CHCl_2 + POCl_3$$
$$—NO_2—CHCl_2 + 5H_2 = C_6H_4—NH_2—CH_3 + 2H_2O + 2HCl,$$

in Alkohol löste, reichlich Salzsäure zugab, die Lösung auf 10°
l nun Zinkstaub mit der Vorsicht eintrug, dafs die Temperatur
2° stieg. Ist alles Chlorid gelöst, und ruft Wasserzusatz in einer
Trübung mehr hervor, so erwärmt man, und eine heftige 2 Stun-
zte Wasserstoffentwickelung nimmt jetzt das Chlor heraus. Nach
hen des Alkohols giebt man Natronlauge zu, worauf ein Dampf-
luidin übertreibt.

s[3] erhielt bei der Reduktion des Vinyldiacetonaminoxims ein
res Reduktionsprodukt, als er in der Kälte reduzierte. Die Re-
e er so aus, dafs 100 g Oxim in 400 ccm Alkohol und 100 g
t wurden, worauf 500 g Zinkstaub und 1000 ccm kalt gesättigte
Salzsäure, letztere in kleinen Portionen, zugegeben wurden. Man

[1] . 25146. — [2] *B.* 13. 677.
94. 352.

schüttelt etwa 3 Stunden. Aus dem Rohmaterial setzt schliefslich Natron-lauge das Reduktionsprodukt in Freiheit, welches mit Wasserdampf übergetrieben wird. Das erste isomere Produkt war vorher von FISCHER[1] bei der Reduktion des Ausgangsmaterials mit Salzsäure und Natriumamalgam erhalten worden.

Zinn.

Man verwendet das Zinn in Form von Granalien oder als Zinnfolie, sowie in wiedergewonnenem Zustande.

Nach TREADWELL[3] granuliert man Zinn, indem man es bei möglichst niedriger Temperatur schmilzt und durch ein Sieb (ein Eisenblech mit vielen Löchern), das dicht über kaltes Wasser gehalten wird, giefst. Man erhält so massive birnförmige gleichmäfsige Granalien von halber Erbsengröfse.

Nach MAUTHNER[4] ist für kräftige Reduktionswirkungen nur Zinnfolie geeignet. Das gewöhnliche granulierte Zinn des Laboratoriums wird zu langsam von Säuren gelöst, als dafs eine energische Reduktion erwartet werden kann. 15 g lösten sich erst nach 12stündigem Erhitzen auf dem Sandbade. Zinndrehspäne erfordern immerhin 2—3 Stunden. Sehr glatt und schnell verlaufen dagegen Reaktionen bei Anwendung der Zinnfolie. Zur Reduktion wurden von ihm z. B. 10 g einer Base in etwa 120 g rauchender Salzsäure gelöst und 50 g Zinn zugegeben. Ein Blatt Zinnfolie nach dem andern — jedes wog 5 g — wurde zusammengeknittert, eine Rolle von etwa 10 cm Länge daraus hergestellt und in die salzsaure Lösung, die allmählich auf dem Wasserbade erwärmt wurde, geworfen. In einer halben Stunde waren die 10 Blatt gelöst.

Wie viel Zeit Reduktionen mit Zinngranalien erfordern können, ersehen wir aus der Vorschrift LOSSENS,[5] die als erste zur Gewinnung von Hydroxylamin führte. Darnach mufste Salpetersäureester mit dem Gemisch von Zinn und Salzsäure 14 Tage stehen, um möglichst grofse Ausbeuten an Hydroxylamin zu geben. Andererseits kann die Einwirkung z. B. auf Nitroverbindungen so heftig sein, und zwar namentlich, wenn das Reduktionsgemisch zum Kochen erhitzt wird, dafs man zu ihrer Mäfsigung die zu reduzierende Substanz zum Reduktionsgemisch nur in kleinen Portionen zusetzen oder langsam zutropfen lassen darf.[6]

Da Zinnchlorür, welches bei dieser Art der Reduktion schliefslich in den Lösungen neben Amidoverbindungen vorhanden ist, hernach die direkte Diazotierung solcher Lösungen unmöglich macht, fällt man, wenn diese beabsichtigt ist, das Zinn aus der Lösung durch Zink aus, worauf das nun vorhandene Zinkchlorid die Diazotierung (siehe auch Seite 744) nicht mehr stört. Ein weiterer Grund zur Wiedergewinnung des metallischen Zinns auf diesem Wege kann in seinem hohen Werte begründet sein. Das so erhaltene feine Metallpulver[7] eignet sich ebenfalls besonders gut zu erneuten Reduktionen.

---

[1] *B.* 16. 2237. — [2] *B.* 23. 1626. — [3] *B.* 25. 2381.
[4] *B.* 27. 2692. — [5] *Ann. Suppl.* 6. 221. — [6] *B.* 12. 2039.
[7] *Ann.* 247. 291.

ıre dient bei Reduktionen mit Zinn gewöhnlich Salzsäure; selten toffsäure, weil sie nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff npfen auf dem Wasserbade entfernt werden können, auf diese gangsmaterial leicht wieder vom reduzierenden Agens zu befreien rfahren rührt von BEILSTEIN[1] her. Aufser in wässeriger arbeitet ı alkoholischer Lösung.

llige Wiederentfernung des Zinns aus der Lösung bereitet aller- ı Schwierigkeiten. Denn aus den stark sauren Lösungen wird ›deutender Verdünnung das Zinn durch Schwefelwasserstoff nur ɛommen gefällt. Da weiter das in der Kälte ausfallende Schwefel- ıum abfiltrieren läfst, ist, wenn irgend möglich, die Fällung in nten Flüssigkeiten vorzunehmen. Das Filtrat dampft man meist ıng der freien Salzsäure ab, was anfangs recht gut auf freiem ıehen kann. Auf erneutes Einleiten von Schwefelwasserstoff in ıchdem man es mit Wasser verdünnt hat, fällt dann wieder ı. Das Filtrat hiervon wird wiederum eingedampft und nochmals Zinngehalt geprüft, worauf wenn nötig, eine nochmalige Fällung ın wird. Beim Eindampfen pflegt öfters das salzsaure Salz der be- ˈase herauszukrystallisieren, weil diese Salze häufig in den stark Mutterlaugen so gut wie unlöslich sind.

ɛhten ist, dafs nicht alle Reduktionsprodukte die Behandlung mit serstoff vertragen, denn es ist manchesmal beobachtet worden, dafs ınen der Lösungen auf diesem Wege schwefelhaltige Substanzen So fand O. FISCHER,[2] dafs das Reduktionsprodukt von p-Nitro- beim Entzinnen mit Schwefelwasserstoff in p-Diamidodibenzylsulfid ıd beobachtete mit G. FISCHER[3] zusammen, dafs auch p-Amido- ›l selbst infolge dieser Behandlung Diamidodibenzylsulfid liefert

$$2\,C_6H_4<^{NH_2}_{CH_2.OH} + H_2S = \begin{matrix} C_6H_4<^{NH_2}_{CH_2} \\ C_6H_4<^{CH_2}_{NH_2} \end{matrix}>S + 2\,H_2O.$$

en erhält man den p-Amidobenzylalkohol durch Reduktion der in neutraler oder alkalischer Lösung[4] wie durch Zinkstaub, ı und Wasser oder Eisenvitriol und Natronlauge, was mitzuteilen ıssen sei.)

las Chlorzinndoppelsalz der Amidophtalsäure $C_6H_3.NH_2.COOH.$?:3) verträgt die Behandlung mit Schwefelwasserstoff nicht; zer- nämlich auf diesem Wege, so erhält man beim Eindunsten der t der salzsauren Amidophtalsäure[5] salzsaure m-Amidobenzoësäure

$$[_3.NO_2.(COOH)_2 + 3\,H_2 = C_6H_4.NH_2.COOH + CO_2 + 2\,H_2O.$$

› Verlust einer Karboxylgruppe ein. WURSTER[6] beobachtete ähn- er Dinitrobenzoësäure. Denn als er sie reduzierte und auf diesem ›ösung entzinnte, bekam er sogleich Phenylendiamin.

30. 243. — [2] *B.* 28. 879.
1337. — [4] *D. R.-P.* 88544.
208. 245. — [6] *B.* 7. 149.

felwasserstoff durchleiten, oder schweflige Säure resp. hydro-
'es Natrium zusetzen; auch giebt man wohl wieder einen Tropfen
›sung zu.[1]

salzsaure Salz beständig, aber die freie Base sehr empfindlich,
man auch etwa in der Art, wie es PUKALL[2] mit dem Ortho-
lresorcin gethan. Zur Abscheidung dieser in feuchtem Zustande
ht veränderlichen freien Base sättigte er die Lösung ihres reinen
Salzes mit Schwefelwasserstoff und fällte sie alsdann mit Kalk-
Natriumkarbonat. Die abgeschiedenen Krystallblättchen wurden
lwasserstoffwasser gewaschen und an einem vor Luftzug geschützten
knet; dieses letztere geschähe wohl besser in einer indifferenten
ı.

ganz andere Art, um von der entzinnten Lösung aus zu einer
: freien Base zu kommen, ist die Ausfällung der Salzsäure aus
;keit. Bei sehr geringen Quantitäten kann hierzu feuchtes Silber-
ı. (Es sei übrigens bemerkt, daſs Chlorsilber in konzentrierter Salz-
t löslich ist.) Für gröſsere Quantitäten kommen wohl nur Blei-
, oder Kupferoxydul bezw. Kupferoxydulhydrat in Betracht. Die
ʒ eines geeigneten Bleioxydhydrats erwähnten wir Seite 456. Die
g des Kupferoxyduls ist von HLASIWETZ und HABERMANN[3] em-
ɪrden.

es Kupferoxydul stellt man wohl am bequemsten nach MITSCHER-
, indem man eine wässerige Lösung von 1 Teil Kupfersulfat und
ıubenzucker mit so viel Ätznatron versetzt, daſs sich das gefällte
dhydrat wieder löst, worauf man die Flüssigkeit erwärmt. Das
ıllt frei von Hydrat als luftbeständiges Pulver aus. Derartiges
'dul ist aber, selbst wenn es unter Wasser aufbewahrt wird, nach
ı für den vorliegenden Zweck bereits ganz unbrauchbar, wie Verfasser
berzeugen Gelegenheit hatte. Will man das vielleicht noch wirk-
ıpferoxydulhydrat benutzen, so fällt man nach BAEYER[5] eine Lösung
ırchlorür in Salzsäure mittels überschüssiger Natronlauge und wäscht
ılhydrat durch Dekantation aus.

rachten die im Verlaufe ihrer Arbeit über die Zersetzung von Eiweiſs-
rch Salzsäure erhaltene und auf 50° erwärmte Flüssigkeit in eine
ıd trugen unter Umschütteln den Kupferoxydulschlamm so lange ein,
ı Überschuſs desselben durch die rötliche Farbe des beim Schütteln
en Schaumes zu erkennen gab. Die über dem Niederschlag
Flüssigkeit ist vom gelösten Kupfer lichtblau gefärbt, also noch
ı absolut salzsäurefrei. Man filtriert, wäscht, fällt die geringe
s gelösten Kupfers mit Schwefelwasserstoff, dampft etwas ein und
ɜn Rest der Salzsäure schlieſslich durch Silberoxyd.

ʒ abweichend von den vorangehenden Methoden verfuhr HÜBNER.[6]
:orthonitroanilid wurden von ihm mit der nötigen Menge feinge-
inns (1 Mol. Anilid auf 3 Atome Zinn) gemischt, das Gemisch mit

---

!0. 1148. — [2] *B.* 20. 1148. — [3] *Ann.* 169. 155.
r. Ch. 1. 19. 450. — [5] *B.* 18. 2270. — [6] *Ann.* 208. 304.

starker roher Salzsäure zu einem dünnen Brei angerührt und in einem Kolben so lange schwach erhitzt, bis das Anilid ganz in Lösung gegangen war. Da auch Zinnchlorür mit Salzsäure unter diesen Verhältnissen reduzierend wirkt, so bleibt meist etwas Zinn ungelöst, von dem man die Flüssigkeit abgießt. Ihren eingetrockneten Rückstand rührte er mit etwas gesättigter Ammoniaklösung an und erwärmte ihn mit schwefelhaltigem Schwefelammon, welches das Schwefelzinn löst. Er verwendete anfangs sehr wenig von letzterem und fügte dann noch so lange kleine Mengen desselben hinzu, bis sich die feste Masse nicht mehr zu vermindern schien. Ungelöst bleibt nur das Reduktionsprodukt, das man abfiltriert und gut mit Wasser wäscht. Die Methode kann also nur für in Wasser unlösliche Reduktionsprodukte in Betracht kommen. Wir finden sie einige Seiten weiter z. B. auch bei der Darstellung des schwierig zu erhaltenden Orthodiamidodibenzylanilins verwendet.

Wie das Zink liefert auch das Zinn in Gegenwart von Salzsäure öfters chlorhaltige Reduktionsprodukte. Fittig[1] teilt z. B. mit, dafs bei der Reduktion von Parabromnitrobenzol auf diesem Wege sich neben Bromanilin regelmäfsig Chlorbromanilin bildet, und Kock[2] erhielt aus 70 g Nitrobenzol bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 29 g Anilin und 17,5 g reines Parachloranilin. Zeigt sich dieser Übelstand, so wird man auf Zinn und Salzsäure als Reduktionsmittel verzichten.

Man arbeitet mit Zinn und Salzsäure für Reduktionszwecke im allgemeinen in der Art, wie wir es soeben bei Hübners Verfahren zur Reduktion von Benznitranilid angegeben haben. Auch kann man auf diesem Wege Wasserstoffadditionen an ringförmigen Körpern erzielen.

Zur Darstellung von Tetrahydroparaoxychinolin[3] erwärmt man z. B. eine Mischung von 400 g Zinn und 800 g Salzsäure mit 100 g Paraoxychinolin während 12 Stunden auf 100—105°, verdünnt mit viel Wasser und entfernt das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Die Filtrate vom Schwefelzinn werden konzentriert und lassen nach genauer Neutralisation mit Natriumkarbonat das Tetrahydrooxychinolin als weifses Pulver fallen.

Für die kräftige Wirksamkeit des Gemisches sei weiter angeführt, dafs Gabriel und Deutsch[4] das Diphenyldisulfochlorid $C_{12}H_8.(SO_2Cl)_2$ mit ihm zu Diphenyldisulfhydrat $C_{12}H_8.(SH)_2$ reduzierten. Hess[5] reduzierte so gleichzeitig eine Nitro- und eine Sulfochloridgruppe, indem ihm das o-Nitroparatoluolsulfochlorid Amidotoluolsulfhydrat

$$NO_2.C_6H_3.CH_3.SO_2Cl + 14H = NH_2.C_6H_3.CH_3.SH + HCl + 5H_2O$$

lieferte, das, selbst ein Öl, in Form seines Chlorhydrats gut krystallisierte.

Über die Schwierigkeiten, welche die durch Einwirkung von Ammoniak und substituiertem Ammoniak auf p-Nitrobenzylchlorid entstehenden Nitrobenzylderivate der Reduktion entgegenstellen, haben wir näheres bei der Reduktion mit Eisen und Salzsäure mitgeteilt und zugleich erwähnt, dafs die Verhältnisse bei dem aus p-Nitrobenzylchlorid und Benzidin entstehenden Dinitrodibenzylbenzidin

[1] *B.* 8. 15. — [2] *B.* 20. 1569. — [3] *D. R.-P.* 42871.
[4] *B.* 13. 390. — [5] *B.* 14. 489.

$$\begin{array}{l} C_6H_4.NH.C_7H_6.NO_2 \\ | \\ C_6H_4.NH.C_7H_6.NO_2 \end{array}$$

liegen.

lie aus 18,4 kg Benzidin und 34 kg p-Nitrobenzylchlorid erhaltene
ihm läfst sich durch 35 kg Zinn und 155 kg Salzsäure ohne
n Diamidodibenzylbenzidin[1]

$$\begin{array}{l} C_6H_4.NH.C_7H_6.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH.C_7H_6.NH_2 \end{array}$$

(siehe auch beim Zinnchlorür die Darstellung des Diamidodibenzyl-
s Seite 1071).

sei eine Reduktion in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure ange-
MILLER und ROHDE[2] reduzierten nämlich 25 g Paranitrohydro-
, indem sie sie mit 165 g Bromwasserstoff (spez. Gew. 1,49) und
bei gelinder Temperatur behandelten.

r in wässeriger reduziert man mit Zinn und Salzsäure also in
er Lösung. FRIEDLÄNDER und WEINBERG[3] behandelten zur Dar-
les Orthoamidozimmtsäureesters den Nitroester in alkoholischer
ifs mit Zinn und Salzsäure, bis nach Beendigung der sehr lebhaften
auf Wasserzusatz keine Trübung mehr entstand. Nach Entfernung
durch Schwefelwasserstoff fällt auf Zusatz von essigsaurem Natrium
e 134) der Amidoester in hellgelben Nadeln. Die Reaktion verläuft
ndung von 10—20 g quantitativ.

SCHE[4] hatte versucht, die p-Nitrophenoxylessigsäure

$$C_6H_4<^{NO_2}_{O-CH_2-COOH}$$

hlorür zu reduzieren, vermochte aber die Amidosäure nicht zu
worauf er sie für sehr unbeständig und in Wasser unlöslich er-
YM[5] erhielt sie dagegen mittels Zinn und Salzsäure in Gegen-
Alkohol in quantitativer Ausbeute. Dazu löste er 10 g der
in Alkohol und versetzte mit der berechneten Menge Zinn
äure. Damit die Säure aus der verdünnten alkoholischen Lösung
krystallisiert, wird auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach
den fiel auf Wasserzusatz nichts mehr aus, war also keine Nitro-
hr vorhanden, worauf entzinnt wurde. Aus dem Filtrat vom
nn krystallisierte sodann nach dem Einengen die Amidophenoxyl-
aus.

Reduktion des Dinitrozimmtsäureesters führten FRIEDLÄNDER und
wegen der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung in Gegenwart von
. Alkalische Reduktionsmittel sind ausgeschlossen, und bei An-
saurer wird ein Teil des Stickstoffes leicht als Ammoniak unter

—

R.-*P.* 53282. — [2] *B.* 23. 1891. — [3] *B.* 15. 1422.
r. *Ch.* 2. 20. 294. — [5] *J. pr. Ch.* 2. 55. 118. — [6] *B.* 16. 852.

Bildung leicht löslicher Oxysäuren abgespalten. Um jede heftige Reaktion zu vermeiden, wurde deshalb Dinitrozimmtsäureester in Portionen von 10 bis 20 g in Äther gelöst, mit konzentrierter Salzsäure und überschüssigem granulierten Zinn versetzt und in der Kälte 12 Stunden sich selbst überlassen. Nach vollendeter Reaktion ward die hellgelbe Lösung mit Wasser verdünnt, vom Äther und Zinn (durch H_2S) befreit und, nach vorherigem Abstumpfen der Salzsäure durch Soda, konzentriert. Schliefslich wurde durch Extraktion der mit Salzsäure zur Trockne gedampften Lösung mit Alkohol die Diamido-hydrozimmtsäure gewonnen.

Während in der aromatischen Reihe so ziemlich jede Nitrogruppe durch Zinn und Salzsäure in eine Amidogruppe übergeführt wird, scheint diese Regel in der aliphatischen Reihe nur zu gelten, solange sich an einem Kohlenstoffatom nicht mehr als eine Nitrogruppe befindet.

VICTOR MEYER und LOCHER[1] haben nämlich gefunden, dafs Dinitropropan beim Behandeln mit Zinn und verdünnter Salzsäure Aceton und Hydroxylamin liefert. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}C(NO_2)_2 + H_8 = \frac{CH_3}{CH_3}{>}CO + 2NH_3O + H_2O,$$

und Äthylnitrolsäure lieferte unter diesen Bedingungen (aber nicht mit Natriumamalgam) Hydroxylamin und Essigsäure

$$CH_3{-}C{<}^{N.OH}_{NO_2} + H_4 + H_2O = CH_3{-}C{<}^{O}_{OH} + 2NH_3O.$$

Auch KACHLER[2] erhielt bei der Reduktion der Dinitroheptylsäure mit Zinn und Salzsäure Methylisopropylketon, Ammoniak, Hydroxylamin und Kohlensäure.

$$\underset{\text{Dinitrosäure.}}{C_6H_{10}N_2O_6} + 5H_2 = \underset{\text{Keton.}}{C_5H_{10}O} + NH_3 + NH_3O + CO_2 + 2H_2O.$$

Zinnchlorür.

Man reduziert mit Zinnchlorür für sich, sowie in salzsaurer Lösung, sehr oft wird Essigsäure angewandt. Auch arbeitet man in Gegenwart von Alkohol, und weiter kommen alkalische aus Zinnchlorür bereitete Lösungen als Reduktionsmittel in Betracht.

Mit Rücksicht auf die nicht immer tadellose Beschaffenheit des Zinnchlorürs des Handels wird empfohlen, sich dessen Lösung selbst zu bereiten, und zwar 200 g Zinn in 1 Liter konzentrierter Salzsäure zu lösen und der Flüssigkeit einige Kubikzentimeter konzentrierter Schwefelsäure zuzufügen. Nach GRANDMOUGIN und MICHEL[3] ist es gut, zum Auflösen des Zinns nicht

[1] *B.* 8. 215 siehe auch *B.* 29. 87. — [2] *Ann.* 191. 164.
[3] *B.* 25. 981.

lzsäuremenge auf einmal zu nehmen, sondern zuerst nur $^1/_3$ Liter; ınn die Auflösung des Metalls verlangsamt, wird wieder $^1/_3$ Liter ıd so fort. Zum Schlufs ist der Zusatz einiger Tropfen Platinferchlorid) vorteilhaft.
empfiehlt es sich, der sauren Zinnchlorürlösung etwas metallisches zen.

a) Zinnchlorür für sich allein.

ızobenzol kann durch manche Reduktionsmittel in seine Bestandteile erden, aber die nachherige Trennung der Chlorhydrate des Anilins ylendiamins war zu umständlich, als dafs dieser zur technischen des letzteren an sich sehr geeignete Weg hätte benutzt werden loch gelang WITT[1] schliefslich die Durchführung des Verfahrens age der bis dahin unbekannten Thatsache, dafs Amidoazobenzol ıcher Lösung durch Zinnchlorür auch ohne Zusatz von Salzsäure iert wird. Das gebildete Paraphenylendiamin entzieht den anderen diejenige Menge Salzsäure, deren es zur Bildung eines normalen ts bedarf, und scheidet sich quantitativ in Form feiner Blättchen aus ischen Flüssigkeit aus, welche dadurch zu einem dicken Krystallbrei a der von den Krystallen getrennten alkoholischen Mutterlauge ist ımenge des gebildeten Anilins in Form einer leichtlöslichen Zinnenthalten. Das abfiltrierte p-Phenylendiaminchlorhydrat wird mit hol nachgewaschen, und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert.

ıSON[2] hatte gefunden, dafs bei der Reduktion von Azophenol-Zinnchlorür und Salzsäure aufser der Reduktion Umlagerungen ıo liefert das p-Äthoxyazobenzol

$$C_6H_5-N=N-C_6H_4-O-C_2H_5$$

ıhe Reduktionsprodukte, nämlich 1) 2-Amido-5-äthoxydiphenylamin

$$C_6H_5-NH-C_6H_3(NH_2)(O-C_2H_5)$$

ı-4'-äthoxydiphenylamin

$$NH_2-C_6H_4-NH-C_6H_4-O-C_2H_5$$

4) p-Phenetidin. Später gelang JACOBSON und TURNBULL[3] aber

—

ı.-*P.* 80323. — [2] *Ann.* 287. 100.
1. 894.

die glatte Reduktion von Azophenoläthern wie Benzalazophenetol im schlufs an die Arbeit von WITT[1] so, dafs sie zu einer Suspension von des Azophenoläthers in 10 ccm Alkohol 9 g krystallisiertes Zinnchlorür einmal hinzusetzten. Das sich von selbst erwärmende Gemisch wurde holt durchgeschüttelt und dann, wenn von selbst keine Erwärmung eintrat, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis alles in Lösung war, endlich noch 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbade am erhitzt. Man liefs dann abkühlen, fügte 40 ccm 12prozentiger hinzu und liefs 2 Stunden stehen.

b) In Gegenwart von wässriger Salzsäure.

Während die Darstellung des Phenylhydroxylamins fast nur in Lösungen (siehe Seite 1037 aber auch Seite 1071) ausführbar ist, gelang es MEYER, Nitromethan mit Zinnchlorür in saurer wässeriger Lösung zu oxylamin zu reduzieren. Wir führen dieses Ergebnis als erstes an, weil es dafs diese Reduktionsmethode auch bei sehr empfindlichen Reaktionen Beachtung wert ist, wenn auch ihr Wert in Gegenwart von Alkohol mehr zur Geltung kommt. Er[2] überzeugte sich durch Vorversuche, nur ein Molekül Zinnchlorür zur Wirkung bringen durfte, und dafür zu hatte, dafs niemals das Zinnchlorür, sondern stets der Nitrokörper im schufs vorhanden war, wenn überhaupt Methylhydroxylamin entstehen

$$CH_3{-}NO_2 + H_4 = H_2O + CH_3{-}N{<}^{H}_{OH}.$$

Um zu einem reinen Produkt zu gelangen, ist es weiter erforderlich, mit Zinnchlorür zu arbeiten, und die Durchführung der Operation so schnell möglich erfolgen zu lassen. Dazu werden je 1 Mol. Nitromethan und 1 Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure gelöst, und letztere Lösung wird fortdauerndem Umschütteln zu der Lösung des Nitrokörpers fliessen Die Erwärmung ist eine starke, und reguliert man die Reaktion zweck so, dafs die Flüssigkeit niemals ins Sieden kommt. Sie enthält das Methylhydroxylamin mit seinen Kupferlösung reduzierenden Eigensch durch die seine Gegenwart so leicht zu erkennen ist.

Überhaupt gehen viele Reaktionen weit glatter als mit Zinn und säure mit saurer Zinnchlorürlösung vor sich. Diese Beobachtung rührt SPIEGELBERG[3] her. Er verfuhr bei seinen Arbeiten so, dafs zur sauren Zinnchlorürlösung, die etwa 150 g Zinn im Liter enthält, die zu zierende Nitroverbindung gesetzt wurde. In der Regel tritt schon, ohne Erwärmen nötig, beim Umschütteln die Reaktion ein, die bei Anw einigermafsen bedeutender Quantitäten bis zum Aufkochen und Übersch der Mischung sich steigern kann.

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Reaktion vor sich geht, versan

---

[1] *B.* 27. 2352. — [2] *B.* 24. 3531.
[3] *B.* 11. 35.

versuchen, ob sie sich nicht zur quantitativen Bestimmung der
den organischen Verbindungen verwenden lasse. Die Um-
t im Sinne der Gleichung

$$O_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = —NH_2 + 3SnCl_4 + 2H_2O,$$

ſst sich aus der nicht verbrauchten überschüssig zugesetzten
ıg, deren Menge durch Titrieren leicht und scharf zu be-
r Gehalt an NO_2 in der Nitroverbindung berechnen. Mit
ıkörpern arbeitet man im Einschluſsrohr bei Wasserbad-

gung der Einwirkung berechneter Mengen Zinnchlorür erkennt
ſs seine Anwesenheit durch Quecksilberchlorid nicht mehr
ırden kann.

ınen hat die Erfahrung gelehrt, daſs ein Verhältnis von 40 g
ccm reiner Salzsäure (spec. Gew. 1,17) mit das beste für die
ʒkeit ist, von dem im Spezialfall aber auch abgewichen wird.
[2] in einem auffallenderweise versagten Reichspatent folgende
ie Reduktion des Perchlormerkaptans CCl_3SCl zu Thiophosgen
le Perchlormerkaptan werden mit einer Lösung von 27 Teilen
Zinnsalz in 10 Teilen Salzsäure und 7 Teilen Wasser 12 Stun-
bschluſs bei 30—35° unter kräftigem Umrühren digeriert und
$CSCl_2$ wird hernach abgehoben oder direkt abdestilliert. Wer,
ınmal Thiophosgen nach den Angaben von RATHKE[3] durch
Perchlormerkaptan mit pulverförmigem Silber — alle andern
ıten Mittel erwiesen sich als noch weniger brauchbar — dar-
rd, obgleich das Patent nicht erteilt wurde, den Fortschritt
ı, den die Kunst des Reduzierens in den dazwischen liegenden
ıcht hatte.
ist auch eines der wenigen Mittel, mit deren Hilfe man
Basen (siehe Seite 1062) zu faſsbaren Produkten zu reduzieren
ıielten LELLMANN und MAYER[4] nach vielen vergeblichen
odiamidodibenzylanilin $C_6H_5N(CH_2.C_6H_4.NH_2)_2$, als sie 3 g
ıenes Dinitrodibenzylanilin und 15 g Zinnchlorür in ein Kölb-
unter Kühlung mit Eiswasser Eisessig und schlieſslich all-
ınzentrierte Salzsäure zugaben. Von Eisessig und Salzsäure
ungefähr gleiche Volumina. Unter wiederholtem Umschütteln
n Kühlen, da eine plötzliche Reaktion vermieden werden
Jmsetzung langsam vor sich, und ist beendet, wenn sich keine
ıhen des Nitrokörpers zwischen dem entstandenen krystalli-
ıelsalz mehr zeigen, was mehrere Stunden Zeit erfordert. Zur
Base behandelten sie das Zinndoppelsalz mit überschüssigem
um, und krystallisierten das Zurückbleibende aus Benzol um.
ır Art verwendeten es BRUNNER und WITT.[5] Orthodinitro-

— [2] *P. A.* 5430.
204. — [4] *B.* 25. 3584.
5.

t und mit einer Lösung von 60 g Zinnchlorür in 200 g
Natronlauge von 34° Bé. versetzt, wobei unter geringer
der Nitrokörper alsbald mit tiefblauer Farbe in Lösung
ı dann mit 1 Liter Wasser, filtrierten von einer geringen
Nitrokörpers in eine Mischung von 1 Liter konzentrierter
ır Wasser hinein, wobei sich die Hydroxylaminverbindung
:schlag abscheidet. Derselbe wird abfiltriert, gewaschen,
'assers und eventueller Verunreinigungen (Isomere, u. s. w.)
Aceton extrahiert, dann in heißem Pyridin gelöst, und
enig Methylalkohol versetzt, worauf sich beim Erkalten
minanthrachinon,

NH.OH, CO, CO, NH.OH

Nadeln mit grünem Metallschimmer in vollkommen reinem

ır wohl ganz vereinzelt gebliebene Beobachtung ROSERS
ihrt.

entsteht nach ihm[1] bei der Einwirkung einer alkalischen
uf Paranitrobenzylchlorid. Die Umsetzung findet nach
statt:

$$ONa)_2 + 4\,NaOH = \begin{array}{l} CH_2.C_6H_4.NO_2 \\ | \\ CH_2.C_6H_4.NO_2 \end{array} + Sn(ONa)_4 + 2\,H_2O + 2\,NaCl.$$

› die Zinnoxydullösung entchlorend, ohne die Nitrogruppen
n digeriert zur Ausführung der Reaktion z. B. 1 kg
id mit einer Lösung von 1 kg Zinnchlorür in 5 kg kon-
ıge 1 Stunde bei 80—90° und filtriert das Dinitrodibenzil
' gewaschen, gepreßt und getrocknet wird.

ıtung seien noch die folgenden angefügt. Wie FRANCIS[2]
dibenzylbenzidin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure
der folgenden Gleichung zersetzt:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.NO_2 \\ C_6H_4.NO_2 \end{array} + 8\,H_2 - \begin{array}{l} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH_2 \end{array} + 2\,C_6H_4\begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \end{array} + 4\,H_2O.$$

rsetzung tritt bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure
ir in warmer Lösung ein. Mit Zinkstaub und Eisessig
ı die Reduktion langsam vor sich, und beim Hinzufügen

. — [2] *B.* 29. 1451.

von Wasser zu der Mischung scheidet sich eine schmutzigweiſse [illegible]
Masse aus. Diese liefert beim mehrmaligen Umkrystallisieren aus koch[illegible]
Chloroform eine kleine Menge an ziemlich reiner Amidoverbindung, als [illegible]
Diamidodibenzylbenzidin (siehe dazu aber Seite 1063).

Nach Reverdin und Kaufmann[1] sind die Nitrogruppen im [illegible]
α-naphtylkarbonat

O—CO—O

NO_2 NO_2

Reduktionsmitteln gegenüber so widerstandsfähig, daſs ihnen die Darstel[illegible]
der entsprechenden Amidoderivate überhaupt nicht gelungen ist. [illegible]
Schulhöfer und Meyer[2] fanden in der Nitroindazolkarbonsäure [illegible]
Körper, dessen Nitrogruppe sich gegen Reduktionsmittel, selbst gegen [illegible]
holische Zinnchlorürlösung, völlig widerstandsfähig erwies.

Im Vorangehenden finden wir näheres über folgende Reduktionen:

Aceton und Hydroxylamin aus Dinitropropan . . . . [illegible]
Äpfelsäureester aus Oxalessigester . . . . [illegible]
Äthan aus Jodäthyl . . . . [illegible]
„ „ *Äthylalkohol* . . . . [illegible]
Äthylalkohol aus Diäthylperoxyd . . . . [illegible]
Akrose aus Akroson . . . . [illegible]
Amidoacetanilid aus Nitroacetanilid . . . . [illegible]
Amidoantipyrin aus Nitrosoantipyrin . . . . [illegible]
Amidobenzaldehyd aus Nitrobenzaldehydbisulfitnatrium . . . . . . [illegible]
Amidobenzamid aus Nitrobenzamid . . . . [illegible]
Amidobenzoesäure aus Nitrophtalsäure . . . . [illegible]
Amidobenzolsulfosäure aus Bromamidobenzolsulfosäure . . . . . . [illegible]
Amidobenzoylmalonester aus Nitrobenzoylmalonester . . . . . . [illegible]
Amidobenzylanilin aus Nitrobenzylanilin . . . . [illegible]
Amidobenzylidenphenylhydrazon aus Nitrobenzylidenphenylhydrazin . . . . . [illegible]
Amidobenzylphenylhydrazin aus Nitrobenzylphenylnitrosamin . . . . . . [illegible]
Amidobenzylsulfosäure aus Nitrobenzylsulfosäure . . . . [illegible]
Amidocinnamenylakrylsäure aus Nitrocinnamenylakrylsäure . . . . . [illegible]
Amidoguanidin aus Nitroguanidin . . . . 1050. [illegible]
Amidohydroximtsäure aus Nitrohydroximtsäure . . . . [illegible]
Amidonaphtol aus Benzolsulfosäureazonaphtolkalium . . . . [illegible]
„ „ *Nitronaphtolbarium* . . . . [illegible]
Amidonitrochlorbenzol aus Dinitrochlorbenzol . . . . [illegible]
Amidonitrotoluol aus Dinitrotoluol . . . . [illegible]
Amidophenol aus Azoxyphenol . . . . [illegible]
Amidophenol aus Nitrobenzol . . . . [illegible]
„ „ *Nitrophenol* . . . . 1005. 10[illegible]. [illegible]
Amidophenoxylessigsäure aus Nitrophenoxylessigsäure . . . . 10[illegible]. [illegible]
Amidophenetidin aus Nitrophenetidin . . . . [illegible]

[1] *B.* 28. 3050 siehe auch z. B. *Ann.* 175. 160.
[2] *Ann.* 264. 131.

Seite
trobenzoesäure 1055
Nitrotoluolsulfochlorid 1062
Nitrozimtsäureester 1063
us Dichlormaleinanilchlorid 993
ilidonitrophenetol 1020
. . . . . . 946. 1003. 1017. 1026
ol aus Chrysoidin 1034
. 1033
nthrachinon 970
Anthrachinon 973
Anthracensulfosäure 1024
nilin 1127
zonaphtoldisulfosäure 1027
l 954
trodimethylanilin 1002
r 1036. 1069
Dinitrosostilbendisulfosäure 964
. . . . . . 945. 1046
in 1046
trobenzoesäure 951
zol 943. 950. 1036. 1038
us Nitrobenzoldisulfosäure 951
Nitrodimethylanilin 1002. 1046
non 943. 987. 1047
. 1023
. 953
. 967
. 1011
Benzolsulfonnitramid 1052
lfanilsäure 1070
nsäure aus Benzoylamidozimtsäure 991
dehyd 1048
lchlorid 979. 992
kampfer 944
chlorid 979
ylchlorid 993
hylen 999
. 1049
zol 1030. 1062
nnitrobenzol 1030. 1062
rysen 973
oglucin 994
. 950
ncymolsulfosäure 1041
. 1016
osäure aus Dinitroanthrarufindisulfosäure 1015
robenzol 1036
robenzyl 1043
s Nitrobenzylacetat 1059
s Dinitrodibenzylanilin 1067
aus Dinitrodibenzylbenzidin 1063. 1072
n aus Dinitroanthrachinon 1014. 1056
ndisulfosäure aus Dinitroanthrarufin 1026
s Dinitrodiphenylamin 954
us Dinitrohydrozimtsäure 1064
rostilben 1022
. 1057
enzylketon 987
robenzylanilin 959
us Dichlorxylochinon 1023
Naphtoesäure 998

Dihydrophtalsäure aus Phtalsäure . . . . . [illegible]
Dihydroresorcin aus Resorcin . . . . . [illegible]
Dihydroxylaminanthrachinon aus Dinitroanthrachinon . . . . . [illegible]
Dimethyläthyltoluol aus Dimethylacetyltoluol . . . . . [illegible]
Dimethylanthrahydrochinon aus Dimethylanthrachinon . . . . . [illegible]
Dimethylarsin aus Kakodylchlorid . . . . . 1030. [illegible]
Dimethylharnsäure aus Bromtheobromin . . . . . [illegible]
Dimethylpyrrolin aus Dimethylpyrrol . . . . . [illegible]
Dimethylstilbazolin aus Dimethylstilbazol . . . . . [illegible]
Dinaphtylsulfid aus Dinaphtylsulfon . . . . . [illegible]
Dinitroamidophenol aus Trinitrophenol . . . . . [illegible]
Dinitroanilin aus Trinitrobenzol . . . . . [illegible]
Dinitroarsenobenzol aus Nitrophenylarsinsäure . . . . . [illegible]
Dinitroazoxybenzol aus Dinitrobenzol . . . . . [illegible]
Dinitrodibenzil aus Nitrobenzylchlorid . . . . . [illegible]
Dinitromethan aus Dibromdinitromethan . . . . . [illegible]
Dinitrophenyldisulfin aus Nitrobenzolsulfosäure . . . . . [illegible]
Dinitrotoluidin aus Trinitrotoluol . . . . . [illegible]
Dioxyanthrachinon aus Trioxyanthrachinon . . . . . [illegible]
Diphenyläthan aus Diphenyltrichloräthan . . . . . [illegible]
Diphenyldisulfhydrat aus Diphenyldisulfochlorid . . . . . [illegible]
Diphenylessigsäure aus Benzilsäure . . . . . [illegible]
Diphenylkarbinol aus Benzophenon . . . . . [illegible]
Diphenylpyrazol aus Diphenylpyrazolon . . . . . [illegible]
Diphenylsulfid aus Diphenylsulfon 1011
Essigsäure und Hydroxylamin aus Äthylnitrolsäure 1064
Essigsäurebenzylester aus Benzaldehyd . . . . . [illegible]
Glutarsäure aus Trioxyglutarsäure 970
Heptylsäure aus Mannosekarbonsäure 970
Hexahydroäthylpyridin aus Äthylpyridin 976
Hexahydrobenzoesäure aus Benzoesäure 984. 987
„ „ *Tetrahydrobenzoesäure* 987
„ „ *Oxyhexamethenkarbonsäure* 971
Hexahydrochinolinsäure aus Chinolinsäure 986
Hexahydrodiäthylbeoxylaminkarbonsäure aus Diäthylbenzylaminkarbonsäure . . 980
Hexahydrodiäthylaminkarbonsäure aus Diäthylaminkarbonsäure 985
Hexahydromethyldioxybenzoesäure aus Methyldioxybenzoesäure 984
Hexahydronikotinsäure aus Chinolinsäure 986
Hexahydrooxybenzoesäure aus Oxybenzoesäure 979
Hexahydroxylol aus Dimethylchinit 1004
Hexaoxyanthrachinon aus Dinitroanthrachinon 1055
Hexaoxyanthrahydrochiuon aus Hexaoxyanthrachinon 1042
Hexaoxyanthrachrysondisulfosäure aus Dinitroanthrachrysondisulfosäure . . . 961
Hydrazinsulfat aus Diazoessigester 1044
Hydrazobenzol aus Azobenzol 1006
„ „ *Nitrobenzol* 1063
Hydrazodikarbonamid aus Azodikarbonamid 1016
Hydrazodimethylanilin aus Azodimethylanilin 991
Hydrazoessigsäure aus Diazoessigester 1044
Hydrierter Alkohol aus Isophoron 988
Hydroberberin aus Berberin 1031
Hydrochinon aus Chinon 965. 1005. 1023
Hydroxylamin aus Äthylnitrolsäure 1064
„ „ *Dinitropropan* 1064
„ „ *Dinitroheptylsäure* 1064
„ „ *Salpetersäureester* 1058
Hydroxylaminbenzoesäure aus Nitrobenzoesäure 1039
Hydroxylaminbenzylalkohol aus Nitrobenzylalkohol 1040
Hydroxylaminphenylmilchsäureketon aus Nitrophenylmilchsäureketon 1040
Indigo aus Isatin 1069
„ „ *Isatinanilid* 1019

Seite
id 976
aus Nitroisobutylglycerin 989
mid 1033. 1034
. . . . 1028
enylhydrazin 994
n 995
. . . . 973
imtsäureester 1019
e 1032
. . . . 993
. . . . 1034
lkin 978
. . . . 967
. . . . 1029
. . . . 977
. . . . 970
itromethan 1066
Mesityloxyd 988
lethylphenylnitrosamin 1053
Naphtalindisulfochlorid 1051
aphtalinsulfochlorid 999. 1035
phtalin 1013
us Nitronaphtalindisulfosäure 1026
e aus Dinitronaphtalin 1025
Dinitroanthrachinon 1025
itromesitylen 1080
rostilben 1022
l 958. 1007. 1068
Nitrobenzolsulfosäure 1024
Nitrocumochinon 1023
non aus Dinitroanthrachinon 1007
uol 959
uanidin 1054
. . . . 986
aus Dihydroisokumarinkarbonsäure 972
lung von 952
äthylnitrochinolin 1060
rin 969
rimethylencyanid 977
nanthron 956
zobenzol 1065
benzoesäure 1059
benzol 956
ilin 1007. 1045. 1061
aminsäure 1035
trobenzol 948. 1031. 1034. 1039
ylphenylnitrosamin 1053
amenylidenphenylhydrazon 996
triazol 1000
rid 974
iure 1017
re 985
. . . . 1048
. . . . 978
. . . . 977
. . . . 967
idin 1005
. . . . 1035
id 1033
. . . . 1056
thun 1041

Sulfonieren.

ung des Restes SO_3H kann bewirkt werden durch:

mlagerung ätherschwefelsaurer und saurer schwefelsaurer Salze,
und Sulfite,
ydrin
tem Wege.

„Polysulfate“ haben wir einen Abschnitt über die Gewinnung aus den Reaktionsgemischen eingeschaltet.

an sich der Schwefelsäure als Sulfonierungsmittel, so wird sich fonierenden Wirkung häufig auch die ihr innewohnende Kraft, stanzen zerstören zu können, geltend machen. Ähnliches gilt ychlorid. Diesem Übelstande auf chemischer Grundlage ent- hat in neuester Zeit LAMBERT mit Erfolg versucht, indem er Polysulfate zu ersetzen vorschlägt, und wo sich dieser Weg t, wird sich seine Benutzung wohl empfehlen.

:en Seite 574, dafs das von BAUMANN vorgeschlagene Kaliumpyrosulfat der Kaliumsalze von Schwefelsäureestern dient

$$\underbrace{O_2-OK-SO_3}_{\text{liumpyrosulfat}} + C_6H_5-OK = K_2SO_4 + C_6H_5-O-SO_3K,$$

n wir sehen, wie das von LAMBERT vorgeschlagene Monokalium- bezw. ılfat zur Gewinnung von Sulfosäuren dient

$$\underbrace{-HO-SO_2-OH}_{\text{lumdisulfat}} + C_6H_6 = KO-SO_2-OH + H_2O + C_6H_5-SO_2-OH.$$

ın wird also ein mit Kaliumsulfat lose verbundener Komplex auf übertragen. Ist es da nicht vielleicht möglich, auch andere anorga- ıit geeigneten, verhältnismäfsig lose gebundenen Bestandteilen des heranzuziehen, diesen weniger fest gebundenen Teil auf organische u übertragen?

Ist das zu sulfonierende Molekül an sich der Zerstörung durch die Schwefelsäure nicht ausgesetzt, sondern nur, solange es einen bestimmten Atomkomplex enthält, so wird man auf indirektem Wege zum Ziele zu kommen suchen müssen. So wird im französischen Brevet 272726 empfohlen, da es nicht gelingt, eine Sulfosäure des Metaoxybenzaldehyds, weil der Aldehyd von Schwefelsäure zersetzt wird, zu erhalten, so zu verfahren, dafs man von dem gegen Schwefelsäure beständigen Metaamidobenzaldehyd ausgeht. Man löst 20,1 kg von diesem in 500 Liter Wasser und setzt 40 kg Schwefelsäure von 66° B. zu, worauf man auf 0° abkühlt. Alsdann giebt man eine wässerige Lösung von 6,9 kg Natriumnitrit zu, und erhitzt nach zwölfstündigem Stehen allmählich zum Sieden. Nach beendeter Stickstoffentwickelung neutralisiert man mit Kreide und filtriert vom Gips ab, wodurch man zu einer wässerigen Lösung von metaoxybenzaldehydsulfosaurem Calcium kommt. Hier wird also eine beständige Amidoverbindung sulfoniert, und hernach die Amidogruppe über die Diazoverbindung hinweg durch Hydroxyl ersetzt.

Eine ganz andere Art des indirekten Arbeitens, um zu Sulfosäuren zu gelangen, besteht in der Oxydation von Sulfhydraten und ähnlichem zu diesen Säuren. So kann man zufolge dem Deutschen Patent 70296 den gröfsten Teil der Polysulfosäuren des Naphtalins dadurch erhalten, dafs man Schwefelverbindungen der Naphtalinsulfosäuren mit Oxydationsmitteln behandelt. Ausführliches über das ganze Verfahren finden wir bei den Oxydationsmitteln Seite 865. Zu den Schwefelverbindungen kommt man leicht durch Behandeln von Diazoverbindungen mit Xanthogenaten. Da die Oxydation in der Lösung erfolgt, in der man die Schwefelverbindungen sich hat bilden lassen, ist das Verfahren durchaus bequem.

Es sei hier auch daran erinnert, dafs Sulfogruppen ähnlich wie Nitrogruppen in ihrer Nähe sitzende Halogenatome austauschsfähiger machen. So machen nach dem Deutschen Patent 72336 am Naphtalinkern sitzende Sulfogruppen neben ihnen vorhandene Chloratome, die sich in der α-Stellung befinden, leichter beweglich, und z. B. durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak bequem gegen den Amidrest austauschbar. Wie das Chlor verhält sich hierbei auch das Brom. Daher sind durch Einwirkung von Ammoniak auf α-chlornaphtalinsulfosaure Salze α-naphtylaminsulfosaure Salze dargestellt, wobei etwa folgender Art verfahren wurde. 100 kg $\alpha_1\,\alpha_3$-chlor- oder bromnaphtalinsulfosaures Natrium wurden mit 300 Liter 25 prozentigem Ammoniak 7 Stunden auf 200—210° erhitzt. Aus der Reaktionsmasse läfst sich hierauf die gebildete Amidonaphtalinsulfosäure durch Ansäuern mit Salzsäure fällen.

Eine ganz andere Art der Einführung der Sulfogruppe beruht auf der Einwirkung der schwefligen Säure oder ihrer Salze auf nitrierte aromatische Körper, eine Methode, die seit dem Jahre 1851 bekannt ist. Sind mehrere Nitrogruppen im Ausgangsmaterial vorhanden, so wird wohl nur eine von ihnen durch den Sulforest ersetzt, und die weiteren bleiben bald unverändert, bald werden sie zur Amidogruppe reduziert, bald werden sie sogar ganz eliminiert und durch Hydroxyl ersetzt. Neben den Nitrogruppen vorhandene Chloratome überstehen oft, man möchte sagen auffälligerweise, den Umsetzungsprozefs, obgleich man erwarten könnte, dafs sie, durch die Nitrogruppen beweglich gemacht, vor diesen sich mit dem Sulfit umsetzen würden, wie sie es mit

wenn sie aufsenständig sind, wofür wir hernach ebenfalls ein

; der SANDMEYERschen Reaktion gelingt es, den Rest der
an aromatische Atomkomplexe zu bringen. Das führt in
Sulfinsäuren. Ihre Oxydation zu Sulfosäuren vollzieht sich
ıſs die Methode überhaupt nur zum Zweck der Darstellung
ausgearbeitet worden ist.
schweflige Säure und Formaldehyd auf Phenole und auch
dungen gleichzeitig einwirken, so geht in das Ausgangs-
t $—CH_2—SO_3H$ hinein. Man kommt dadurch zu Sulfo-
vom Methan herleiten, womit diese Gruppe von aliphatischen
allerdings aromatische Reste an sich tragen, nun auch leicht
den ist, wie wir sehen werden.

Schwefelsäure.

elsäure gelangt zur Anwendung a) als konzentrierte Schwefel-
ohne Zugabe poröser Körper, b) als rauchende Schwefelsäure,
stärkung der Wirkung wohl auch noch Phosphorsäureanhydrid
lfat zufügt, c) als monohydratische Säure, zu der man auch
ıre setzt, d) im verdünnten Zustande.

a) Konzentrierte Schwefelsäure.

α) Unter Zusatz poröser Körper.

ntrierte Schwefelsäure läſst man auf die zu sulfonierenden
Kälte oder in der Wärme wirken. Dazu ist zu bemerken,
ıwirkung durch Zugabe von Infusorienerde oder Tierkohle
ıuſserordentlich unterstützen ja öfters zu einer quantitativen

erwendung kommende Infusorienerde muſs vor dem Gebrauch
it Säure ausgezogen, gewaschen und geglüht werden. Doch
e Sorten gleiche Wirkung, namentlich was die Zeitdauer der
ıchen dem aromatischen Ausgangsmaterial und der Schwefel-
Das Verfahren (siehe auch Seite 584) ist von WENDT[1] auf-
ıuſsert er sich darüber folgender Art.
ng der Schwefelsäure auf Verbindungen der aromatischen Reihe
ehr verstärkt, daſs man die Säure nicht direkt wirken, sondern
von Infusorienerde aufsaugen läſst bezw. die betreffenden drei
ım in den Sulfonierungsraum hineinrührt, wo dann die Umsetzung
len sich vollzieht. Bedingung hierzu ist, daſs der aromatische
oder gelöst sein muſs, da nur in diesen Fällen die Wirkung
erflächenspannungen in den Kapillaren der Diatomeenpanzer,
elseitige Diffusion durch diese feinsten Röhrchen und Räume

'1556.

bewirken, zur Geltung kommen kann. Daſs hierbei eine eigenartige Wirkung der Kapillaren vorliegt, erhellt z. B. aus folgendem:

Schüttelt man bei gewöhnlicher Temperatur gleiche Volumina trocknen Benzols und Schwefelsäure von 66° B. gut durch und fügt danach so viel trockne geglühte Infusorienerde hinzu, daſs sich ein Brei bildet, der sich noch schütteln läſst, so ist nach 24 stündigem Stehen beinahe vollständige Sulfonierung eingetreten, und zwar entsteht allein Benzolmonosulfosäure. Ausschlieſslich dieselbe Säure bildet sich auch und zwar quantitativ, wenn man zu einem Gewichtsteil Benzol 6 Teile Schwefelsäure von 66° B. fügt und sonst wie oben angegeben verfährt, hierbei ist aber das Durchschütteln vor der Zugabe der Infusorienerde unnötig. (Siehe jedoch auch die neuere Darstellung der Benzolmonosulfosäure mittels Polysulfat.)

In ganz analoger Weise verläuft die Sulfonierung des Xylols. Löst man Naphtalin bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 6 Teilen Schwefelsäure von 66° B. und verfährt wie beim Benzol angegeben, so bildet sich auch hier quantitativ und ausschlieſslich eine Monosulfosäure. Wird Anthrachinon in 4—5 Teilen Schwefelsäure von 66° B. bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und sonst wie voranstehend verfahren, so bildet sich Anthrachinondisulfosäure. Beim Erwärmen bildet sich Monosulfosäure, aber in diesen beiden Fällen ist auch bei längerer Einwirkung keine vollständige Umsetzung zu erzielen.

Anilin giebt nach diesem Verfahren Monosulfosäure, ebenso α-Naphtylamin. Benzidin liefert neben der Sulfosäure auch Benzidinsulfon. Nach 4 Tagen pflegt Geruch nach schwefliger Säure aufzutreten, womit angezeigt wird, daſs der Höhepunkt der Sulfonierung überschritten ist.

An die Stelle der Infusorienerde kann auch Tierkohle[1] treten. Unter diesen Umständen gelingt es ebenfalls, aromatische Verbindungen, welche sich sonst nur unter Anwendung höherer Temperatur oder stärkerer Säuren sulfonieren lassen, bei gewöhnlicher Temperatur bezw. nur mäſsiger Temperaturerhöhung in Sulfosäuren überzuführen. Man löst z. B. 10 kg Naphtylamin in 50—60 kg gewöhnlicher Schwefelsäure, fügt dem Gemenge 2 kg gut ausgeglühte und gepulverte Tierkohle zu, und läſst ca. 36 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Sulfonierung ist nach Ablauf dieser Zeit beendet.

Das Verfahren scheint in wissenschaftlichen Laboratorien noch kaum Verbreitung gefunden zu haben, und werden hier noch die Sulfonierungen ohne die genannten beiden Zusätze ausgeführt. (Bemerkt sei, daſs aromatische Nitrokörper auf diesem Wege nicht sulfoniert, sondern glatt oxydiert werden, siehe Seite 923.)

β) Ohne Zusätze.

Daſs Schwefelsäure auch ohne die genannten Zusätze in der Kälte, wenn auch unvollkommener sulfonierend wirkt, zeigte KEKULÉ[2] bereits im Jahre 1867. Er bewies jener Zeit in ganz unanfechtbarer Weise, daſs, während man bis dahin seit LAURENT angenommen hatte, Phenol gehe durch Schwefelsäure überhaupt nicht in Sulfosäure, sondern in eine Estersäure, die Phenylschwefel-

[1] *D. R.-P.* 74639. — [2] *Z. Ch.* 1867. 199.

ı (1 Teil), wenn man es mit Schwefelsäure (1 Teil) einige Tage
diese sondern zwei Phenolmonosulfosäuren liefert; eine der
ıen seiner damals erst kürzlich bekannt gegebenen Theorie
Verbindungen (siehe jedoch auch Seite 1084).

ıen wird man aber die alleinige Wirkung der Schwefelsäure
der Erhitzen unterstützen müssen, wobei die Temperatur, bei
Sulfonierung vornimmt von grofsem Einflufs auf die Stelle
ıh die Sulfogruppe im Kern der aromatischen Verbindungen
ɔ bekannt war, dafs, wenn man z. B. Naphtalin so mäfsig,
Naphtalins unangegriffen bleibt, mit 0,75 Teilen konzen-
äure erwärmt, α-Naphtalinmonosulfosäure entsteht; erhitzt
ıe Teile Naphtalin und Schwefelsäure auf 200°, so erhält
alinmonosulfosäure. Als beste Einwirkungstemperatur bei
Naphtalin-α-sulfosäure[1] haben daher 80 bis 100° gegolten,
inung war, dafs das Naphtalin nur in geschmolzenem Zu-
entrierter Schwefelsäure angegriffen wird. Um zu reichliche
ıure und Disulfosäuren zu vermeiden, war man hierbei ge-
nig Schwefelsäure, nämlich nur $^3/_4$ bis gleiche Teile anzu-
wiederum bis zur Hälfte des Naphtalins unangegriffen blieb.
icht werden aber β-Säuren in wesentlicher Menge und auch
ildet, die als Calciumsalze hernach schwierig vollständig zu

n Jahre 1889[3] gefunden, dafs sich Naphtalin viel vollstän-
sentlich niedrigerer Temperatur, selbst bei 15° und darunter,
ɔerführen läfst, wenn man es nur in feinverteiltem Zustande
ımit dem Angriff der Schwefelsäure eine genügend grofse
Bei so niedriger Temperatur bewirkt selbst ein bedeuten-
ɔn Schwefelsäure weder die Bildung von β-Säure noch von
iese feine Verteilung des zu sulfonierenden Mate-
'haupt allgemein empfehlenswert sein. Man lasse
t die Mühe verdriefsen, grob krystallisierte Körper
krystallisieren,[4] um durch Störung dieser erneuten
zu einem fein verteilten Ausgangsprodukt zu

; daraufhin jetzt beim Naphtalin so, dafs man in einem
ıit Rührwerk, Wassermantel und unterem Ablafshahn 150
ıfelsäure von 66° B. auf ca. 40° erwärmt, alsdann 100 kg
ıphtalin zusetzt, und beide so lange durchrührt, bis sich alles
ı schwimmende Naphtalin gelöst hat, was nach mehreren
ist. Obgleich nun die Naphtalin-α-sulfosäure erst bei 85°
fester Form in starker Schwefelsäure sehr schwer löslich
ch als Rohsäure auch bei gewöhnlicher Temperatur lange
Zustande, so dass sie auf der Schwefelsäure schwimmt, und
ıd hernach sie aus dem Ablafshahn ausfliefsen lassen kann.
r Zeit erstarren, so trennt man die entstandene Sulfosäure

– [3] SCHULZ, *Steinkohlenteerchemie* II. 496. — [4] *D. R.-P.* 50411.

von noch unangegriffen gebliebenem Naphtalin durch Auflösen in kaltem Wasser.

Wie selbst feine Verteilung nicht immer ausreicht, sondern man manchen zu sulfonierenden Körper vorher in der Schwefelsäure geradezu lösen muſs, ersehen wir daraus, daſs es, wenn sich auch Diamidokarbazol leicht so sulfonieren läſst, daſs man Diamidokarbazolsulfat mit konzentrierter Schwefelsäure bei 90° behandelt, trotzdem vorteilhafter sein soll, erst Sulfosäuren des Dinitrokarbazols[1] darzustellen und diese hernach zu reduzieren. Doch läſst sich Dinitrokarbazol eben nur unter bestimmten Bedingungen gut sulfonieren, zumal bei 120° schon wieder Zersetzung der entstehenden Sulfosäuren eintritt. Für einen guten Erfolg ist ein gröſserer Schwefelsäureüberschuſs nötig, und weiter muſs hier durch langsames Eintragen des Dinitrokarbazols in die Säure dafür Sorge getragen werden, daſs es vor Beginn der Sulfonierung bereits in der Schwefelsäure vollkommen gelöst ist, da ungelöste Teile sich der Sulfonierung entziehen. Die beste Sulfonierungstemperatur, um zur Monosäure zu kommen, liegt zwischen 95 und 100°. Je länger man erwärmt, desto mehr Disulfosäuren entstehen. Da jedoch die Disulfosäuren in Schwefelsäure jeder Konzentration leicht löslich sind, während sich die Monosäuren nur in ganz konzentrierter oder sehr verdünnter Säure lösen, so setzt man hernach zum Sulfonierungsgemisch nur soviel Wasser, daſs sein spez. Gew. auf 1,3 bis 1,4 gebracht wird, worauf sich in der Kälte die Monosäuren so gut wie vollständig abscheiden, die in Form ihrer im Wasser schwerlöslichen Natriumsalze leicht weiter gereinigt werden können.

Sempotowski[2] teilt mit, daſs Äthylbenzol sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure nur schwer, in warmer wohl leicht, aber unter Bildung zweier Sulfosäuren löse. Folgendes Verfahren liefert jedoch nach ihm nur p-Sulfosäure, so daſs keine Trennung von Isomeren erforderlich ist. Man erhitzt das Äthylbenzol bis zum Sieden und läſst allmählich ein gleiches Volumen konzentrierter Schwefelsäure unter kräftigem Schütteln auf dasselbe einwirken. Die so erhaltene weiſsgelbe Lösung scheidet nach dem Erkalten auf Zusatz von Eiswasser die Parasäure groſsenteils aus; (den Rest gewinnt man mittels Bariumkarbonat).

Man kam vor der Methode von Wendt nach Michel und Adair[3] zur Benzolsulfosäure am besten, wenn man gleiche Volumina Benzol und Schwefelsäure in einem mit Rückfluſskühler versehenen Kolben 20—30 Stunden in gelindem Sieden erhielt, wobei nach und nach $^4/_5$ des angewandten Benzols in Lösung gehen.

Die Verwendung weit höherer Temperaturen ersehen wir aus folgendem. Erhitzt man nach Jacobsen und Wierss[4] Orthotoluylsäure mit der fünffachen Menge gewöhnlicher Schwefelsäure 2—3 Stunden auf 160°, so wird die kaum gefärbte Lösung durch Wasser nicht mehr gefällt. Fügt man nur wenig Wasser (wohl besser Eis) hinzu und kühlt auf 0° ab, so erstarrt das ganze nach einiger Zeit zu Krystallen, von der Formel $C_6H_3\begin{cases}SO_3H & (1)\\ CH_3 & (2)\\ COOH & (3)\end{cases}$ von denen sich die überschüssige Schwefelsäure absaugen läſst.

---

[1] *D. R.-P.* 128854. — [2] *B.* 22. 2663. — [3] *B.* 10. 585. — [4] *B.* 16. 1959.

von Umlagerungen, wenn bei hohen Temperaturen sulfo-
ıs die Gewinnung der Parachinolinsulfosäure. Durch direkte
hinolins sind anfangs nur Ortho- und Metasulfosäure sowie
ıre erhalten worden. Bei mehrtägigem Erhitzen von Chinolin
n Menge rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade
schliefslich die Chinolinorthosulfosäure[1] nebst wenigen Pro-
n Metasäure, bei Steigerung der Temperatur auf 140—150°
der letzteren[2] zu. Erhitzt man das Gemenge der beiden
lfosäuren mit dem $1^1/_2$—2fachen Gewicht rauchender
200—240° oder besser mit der doppelten Menge rauchen-
18 Stunden im Einschlufsrohr auf 250°, oder wendet man
nd eine entsprechend grössere Menge rauchender Schwefel-
tehen die α- und β-Chinolindisulfosäuren.[3] Im Jahre 1887
atiert, dafs, wenn man Ortho- und Metachinolinsulfosäure in
wefelsäure gelöst auf eine nahe an 300° liegende Temperatur
ollständig in die mit ihnen isomere Parasulfosäure[4] umlagern,
Sulfonierung eintritt.
eobachtung hin kann man nun natürlich direkt vom Chinolin
säure gelangen, wozu man folgender Art verfährt. Ein Ge-
n Chinolin und 70 kg Schwefelsäure von 66° B. wird in einem
nd Metallbad versehenen gufseisernen Kessel während 25
—280° erhitzt. Darauf wird die Säuremischung in Wasser
ur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mit Kalk-
utralisiert. Nach dem Abfiltrieren vom Gips werden die
ren Filtrate auf ca. 100 Liter eingeengt und so lange mit
setzt, bis auf weiteren Zusatz auch beim Kochen kein Gips
ie dann wiederum filtrierte Lösung wird auf 25° B. einge-
alten gelassen, worauf die Chinolinparasulfosäure sich in
orm abscheidet. Die noch in der Mutterlauge enthaltenen
osäure gewinnt man zweckmäfsig durch Eindampfen zur
nischen mit dem doppelten Volumen Spiritus, und 12stün-
ırchrühren, wobei sich die Säure allmählich in körnigem Zu-
t.

onierung von Säuren kann es vorteilhaft sein, statt von den
ı deren Kaliumsalzen auszugehen, und ebenso kann es um-
auf der Reaktion sehr begünstigen, wenn man statt freier
e sulfoniert. (Siehe bei rauchender Schwefelsäure.)
ıen wird man die Beendigung der Sulfonierung daran erkennen,
haltene Reaktionsgemisch als im alkalischen Wasser voll-
rweist.
sei noch darauf hingewiesen, dafs bei der Einwirkung von
ıwefelsäure auf komplizierter zusammengesetzte Phenole je
ıdten Temperatur sich wirklich, wie einst LAURENT annahm,
Sulfosäuren bilden können, wenn das also auch beim

13. — [2] *B.* 14. 442 und 15. 1979.
920 und *B.* 19. 996. — [4] *D. R.-P.* 40901.

t der rauchenden Schwefelsäure an SO_3.

Gewichtsteile .ten SO_3 in Proz.		100 Gewichtsteile enthalten SO_3 in Proz.	
	gesamt	frei	gesamt
	81,6	32	87,5
	82,0	34	87,9
	82,4	36	88,2
	82,7	38	88,6
	83,1	40	89,0
	83,4	42	89,3
	83,8	44	89,7
	84,2	46	90,1
	84,5	48	90,4
	84,9	50	90,8
	85,3	52	91,2
	85,7	54	91,5
	86,0	56	91,9
	86,4	58	92,3
	86,8	60	92,6
	87,1		

.alt der konzentrierten Schwefelsäure an SO_3.

:htsteile n Proz.	100 Gewichtsteile enthalten in Proz.		100 Gewichtsteile enthalten in Proz.	
SO_3	H_2SO_4	SO_3	H_2SO_4	SO_3
65,3	87,0	71,0	94,0	76,6
65,6	87,4	71,4	94,4	77,0
66,0	87,8	71,7	94,8	77,4
66,1	88,0	71,8	95,0	77,5
66,5	88,4	72,2	95,4	77,9
66,8	88,8	72,5	95,8	78,2
66,9	89,0	72,6	96,0	78,3
67,2	89,4	72,9	96,4	78,7
67,6	89,8	73,3	96,8	79,0
67,7	90,0	73,4	97,0	79,2
68,1	90,4	73,8	97,4	79,5
68,4	90,8	74,2	97,8	79,8
68,5	91,0	74,3	98,0	80,0
68,9	91,4	74,7	98,4	80,3
69,2	91,8	75,0	98,8	80,6
69,4	92,0	75,0	99,0	80,8
69,7	92,4	75,4	99,4	81,1
70,1	92,8	75,8	99,8	81 4
70,2	93,0	76,0	100,0	81,6
70,6	93,4	76,3		
70,9	93,8	76,5		

ıung gestaltet sich folgendermaſsen:
ben: Ein Oleum von 25,6 % SO_3-Gehalt, eine Schwefelsäure
O_4, und daraus soll ein Oleum von 19 % SO_3 bereitet werden.

Gesucht:	Gegeben:	
Oleum von 19 % SO_3	Oleum von 25,6 % SO_3	Schwefelsäure von 98,2 %
a = 85,1	b = 86,3	c = 80,1

$$x = 100 \frac{b-a}{a-c} = 100 \frac{86,3-85,1}{85,1-80,1} = \frac{120}{5} = 24$$

d. h. zu 100 g Oleum von 25,6 % SO_3-Gehalt müssen 24 g Schwefelsäure von 98,2 % H_2SO_4-Gehalt gesetzt werden, um ein Oleum von 19 % SO_3 zu erhalten.

Man verwendet für Sulfonierungen rauchende Schwefelsäure aller Stärkegrade und sulfoniert auch direkt mit Schwefelsäureanhydrid. Als etwaiges Verdünnungsmittel für das Ausgangsmaterial kann hier wohl nur Sand in Betracht kommen (siehe weiterhin die Darstellung von Indigkarmin). Auch hat man der rauchenden Säure noch Phosphorsäureanhydrid als Verstärkungsmittel zugesetzt.

Die Anwendung rauchender Schwefelsäure bietet vor der gewöhnlichen den Vorteil, daſs jede Nebenreaktion durch Wasser ausgeschlossen bleibt. Hat doch Bender[1] gefunden, daſs z. B. Sulfosäuren des α-Naphtols existieren, auf welche die überschüssig angewandte Schwefelsäure im Verein mit dem von Anfang an in der Schwefelsäure enthaltenen nebst dem beim Sulfonieren gebildeten Wasser bei steigender Temperatur geradezu entsulfonierend einwirkt, wofür wir weiterhin noch sonstige Beispiele kennen lernen. Die rauchende Schwefelsäure wirkt durch ihren Anhydridgehalt natürlich viel kräftiger sulfonierend als die gewöhnliche Säure. Öfters mag es sich zur Vermeidung einer gar zu weit gehenden Sulfonierung empfehlen, so zu verfahren, daſs man den betreffenden Körper in monohydratischer Schwefelsäure löst und nun so viel rauchende Säure zugiebt, daſs deren Anhydridgehalt gerade zur Erreichung der gewünschten Sulfonierungsstufe ausreicht, ein Verfahren, daſs an das Nitrieren mit Nitriersäure erinnert.

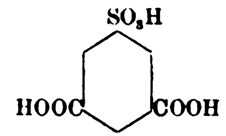
Ist der gewünschte Grad der Sulfonierung mit rauchender Schwefelsäure erreicht, so kann es nötig werden, zur Verhütung weiter gehender Einwirkung sofort mit dem Abstumpfen des freien Anhydrids zu beginnen. Dieses wird man durch Zufügen etwa 60—90 prozentiger Schwefelsäure bewirken. Auch kann man auf Eis oder im Notfall in Wasser gieſsen.

Den Verlauf einfacher Sulfonierungen mittels rauchender Säure ersehen wir aus den Angaben Böttingers[2] aus dem Jahre 1878. Zur Sulfonierung der Parabrombenzoesäure wurde diese von ihm mit starker rauchender Schwefelsäure übergossen, in der sie sich leicht auflöst. Es ist etwa achtstündiges Erwärmen der Lösung auf 120—130° zur vollkommenen Überführung der Parabrombenzoesäure in die Sulfosäure erforderlich. Um von den Dämpfen der Schwefelsäure nicht belästigt zu werden, empfahl er als zweckmäſsig, konzentrierteste aber nicht zu viel Schwefelsäure anzuwenden, und den Kolben mit einem Uhrglase zu bedecken. Die Operation ist beendet, wenn sich ein mittels eines Glasstabes herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit in Wasser klar auflöst. Der erkaltete Kolbeninhalt wurde von ihm alsdann in kleinen

[1] *B.* 22. 994. — [2] *Ann.* 191. 18.

rößere Menge bewegtes Wasser gegossen — heute gießt ι, (siehe weiterhin). Unangegriffene Spuren von Parabrom- ən sich in Form eines weißen Schaumes ab. Dieser wird klare Filtrat zur Entfernung der überschüssigen Schwefel- · oder Calciumkarbonat erst in der Kälte, später in der ən abgesättigt. Das gebildete Bariumsulfat oder der Gips andauernd mit heißem Wasser ausgewaschen, und die ver- ierauf zur Krystallisation eingedampft.

ıitzte Isophtalsäure mit stark rauchender Säure auf 200° Sulfoisophtalsäure .



mit nur 5% Anhydridgehalt dient zur Darstellung der ıäure.[2] Dazu werden 10 kg Naphtosulfon[3] in 80 kg Schwefel- ıgegebenen Konzentration unter Kühlung allmählich einge- ıe Probe der Masse in Wasser klar löslich ist, trägt man ıng von 120 kg Eis und 160 kg gesättigter Kochsalzlösung Abscheidung von naphtosulfonsulfonsaurem Natrium beginnt. nach GÜRKE und RUDOLPH[4] 1 Teil Naphtalin nach und rauchender Schwefelsäure, 24% SO_3 enthaltend, ein und ıng noch einige Stunden auf 180°, oder trägt man 1 Teil Teile rauchender Säure von 40% Gehalt an SO_3 mit der ı die Temperatur des Gemisches nicht über 80° steigt, und ınge auf dem Wasserbade, bis das Anhydrid verschwunden . Naphtalintrisulfosäure.

ı SENHOFER[5] ein wenig Naphtalintetrasulfosäure durch Er- talin mit Vitriolöl und Phosphorsäureanhydrid auf 260° ıhre nach dieser Arbeit[6] wurde gefunden, daſs die Dar- ısulfosäure sehr glatt und gut von statten geht, wenn man ıphtalin langsam in 500 kg rauchender Schwefelsäure von ıalt einträgt, und darauf im Ölbade auf 160° erhitzt. Nach Sulfonierung beendet und die Sulfonierungsmasse von derben :rasulfosäure durchsetzt. Man gießt die Schmelze in Wasser, Kalk, führt das so gebildete Calciumsalz, nach dem Ab- s, durch Kochen mit Sodalösung ins Natriumsalz über und ne.

ıng höher sulfonierter Körper mag es öfters vorteilhaft sein, : Art vorzugehen, wie es sich zur Gewinnung von α-Naphtyl- als geeignet erwiesen hat. Zu ihrer Darstellung soll ylamin in die Monosulfosäure[7] überführen. Dann wird :bindung unter äußerer Kühlung in 3—4 Teile rauchender ı 40% SO_3-Gehalt eingetragen, und die Mischung langsam

— [2] *D. R.-P.* 57388. — [3] *Ann.* 247. 344.
281. — [5] *B.* 8. 1486. — [6] *D. R.-P.* 40893.
145.

ıan hierauf das Gemisch isomerer Sulfosäuren, das beim
ɔh wird.

d man beim Sulfonieren auf ein Zwischenprodukt zwischen
len Material und seiner Sulfosäure stofsen, wie das z. B.
in der Fall ist. Erhitzt[1] man dieses nämlich mit rauchender
ildet sich in erster Phase ein in kaltem Wasser schwer
rodukt, welches erst beim Kochen mit Wasser oder ver-
α-Amidoalizarinsulfosäure übergeht. Vermutlich kommt
ıdukt die Konstitution eines Schwefelsäureesters oder einer
ı Verbindung zu. Zur Darstellung und Isolierung des
verfährt man in folgender Weise. α-Amidoalizarin

CO OH
OH
CO NH_2

ler zehnfachen Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure von
ıidgehalt auf 100—120° erwärmt, bis eine Probe in kaltem
unlöslich ist, beim Kochen aber sich mit schön carmosin-
Die Schwefelsäureschmelze giefst man auf Eis und trennt
durch Filtration von der Hauptmenge der Schwefelsäure.
it ganz verdünnter Kochsalzlösung wird das Produkt neutral
im trockenen Zustande ein krystallinisches in kaltem Wasser
ɜliches Pulver dar. Zu seiner Reinigung kann es mit ver-
dalösung aufgenommen, und nach dem Filtrierem aus der
ung vorsichtig wieder mit Salzsäure ausgefällt werden.
as Zwischenprodukt mit Wasser oder verdünnten Säuren, so
chön carmosinroter Farbe in Lösung, und nun kann durch
orkalium oder Chlornatrium die α-Amidoalizarinsulfosäure
rden. Kocht man daher die durch Eingiefsen der Schwefel-
Vasser erhaltene Flüssigkeit direkt auf, so kann man auch
ıres die α-Amidoalizarinsulfosäure aussalzen.
hier nochmals auf die oxydierende bezw. ring-
.ft der Schwefelsäure hingewiesen, über die wir
ıereits im Kapitel „Oxydation" finden. Die Dar-
äure aus Naphtalin durch Oxydation mittels Schwefelsäure
hrieben, und hier reiht sich nun ein Verfahren zur Dar-
phtalsäure[2] aus Naphtalin an. Dazu löst man 100 Teile
ihren in 300 Teilen Oleum von etwa 20% Gehalt an SO_3,
Teile konzentrierte Schwefelsäure zugiebt. Die entstandene
ɜlösung wird 10 Stunden lang auf 250° erhitzt. Mit den
ɜn geht etwas Phtalsäure über. Zurück bleibt eine rotbraun
die man verdünnt, worauf man mittels kohlensauren Bariums
n Schwefelsäure entfernt. Aus dem Filtrat erhält man

ɜ8. — [2] *D. R.-P.* 91202.

disulfophtalsaures Barium. Geht man bei diesem Verfahren mit der Temperatur nur auf 220°, so kommt man zum monosulfophtalsauren Barium. In allen diesen Fällen tritt also Ringspaltung ein, indem man vom zweiringigen Naphtalin zu den einringigen Phtalsäurederivaten gelangt.

Die Anwendung von Einschlufsröhren wird selten nötig sein, indem man statt ihrer zu möglichst anhydridreicher Säure seine Zuflucht nehmen wird. Ausgeführt ist aber auch dieses Verfahren. So gaben LA COSTE und VALEUR[1] Chinolinmonosulfosäure mit der zweifachen Menge rauchender Säure in ein Einschlufsrohr, steigerten die Temperatur bis 250° und kamen zur Chinolindisulfosäure.

Auch reines Schwefelsäureanhydrid kann zum Sulfonieren dienen. Man erhält es am leichtesten durch Erwärmen möglichst anhydridreicher Säure. Ja mit ihm ist die erste aller Sulfonierungen ausgeführt worden. Denn MITSCHERLICH[2] kam in der Art zur m-Sulfobenzoesäure, dafs er zu trockener Benzoesäure, die sich in einem Kolben befand, die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure leitete. Während der Operation trat eine die Einwirkung befördernde starke Erwärmung des Gemisches ein, wie er hervorhebt.

Als FISCHLI[3] die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid über fein zerriebene Toluylsäure leitete, wurden sie rasch absorbiert, und das Ganze bildete bald einen dickflüssigen Brei. In diesem Zeitpunkte gofs er das Produkt in Wasser und kam so zur Sulfoparatoluylsäure

$$CH_3-C_6H_3<\begin{matrix}SO_3H\\COOH\end{matrix}.$$

HEINE[4] hat die schon erwähnte Sulfoisophtalsäure so erhalten, dafs er Isophtalsäure in Portionen von 10 g der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid unterwarf und dieses Gemisch längere Zeit gelinde erhitzte, bis es in eine dunkle homogene Flüssigkeit umgewandelt war. Er konnte sie nur als Sirup gewinnen, weil er sie aus Wasser zu krystallisieren versuchte, während LÖNNIES[5] sie aus verdünnter Schwefelsäure in langen farblosen Nadeln oder Prismen erhielt, ein Verhalten, welches viele Sulfosäuren zeigen.

BARTH und SENHOFER[6] haben zuerst rauchende Schwefelsäure durch Zugabe von Phosphorsäureanhydrid in ihrer Wirksamkeit erhöht. Zur Disulfobenzoesäure

COOH

HO$_3$S — [Benzolring] — SO$_3$H

kamen sie, indem sie 10 g Benzoesäure mit 20 g Vitriolöl erwärmten und dieses Gemisch nach dem Erkalten mit 15 g Phosphorsäure und 15 g sehr anhydridreicher Säure in einem Einschlufsrohr auf 250° erhitzten.

[1] *B.* 19. 996. — [2] *Poggend. Ann.* 32. 227 siehe auch *Ann.* 148. 33.
[3] *B.* 12. 616. — [4] *B.* 13. 493.
[5] *B.* 13. 704. — [6] *Ann.* 159. 217.

ERZIG[1] lösten 1 Teil Mesitylen in 10 Teilen rauchender
ten durch 2—3 Tage auf 30—40°. In gleichmäſsigen
fähr 10 Stunden wurden 3—4 Teile P_2O_5 zugefügt. Dieses
ist keine müſsige Vorsicht, da sonst oft partielle, sogar
hlung eintritt. Sie erhielten die Mesitylendisulfosäure auf
ie ganz frei von der Monosäure.
OBENZEL[2] überzeugten sich, daſs rauchende Schwefelsäure
uren über 200° ohne Einwirkung auf Cinchoninsäure ist.
eine Monosulfosäure in einer Ausbeute von 70% der
g wasserfreie Cinchoninsäure im Einschluſsrohr mit 20 g
lrid und 20 g Vitriolöl 6 Stunden auf 170—180° er-

ngsmittel kann bei diesem Sulfonieren wohl nur Sand in
So verfuhr HEYMANN[3] bei seiner Synthese von Indig-
er Art: 1 Teil Phenylglykokoll C_6H_5—HN—CH_2—COOH
-20fachen Menge Sand fein verrieben, der hier den Zweck
en des Glykokolls in die Schwefelsäure die lokale Über-
ionsgemisches zu verhindern, und hierauf in die 20fache
varmer rauchender Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt
zwar derart, daſs die Temperatur des Gemisches während
rozesses 30° nicht wesentlich überschritt. Nach beendeter
t man die Reaktionsmasse mit Schwefelsäure von 60% B.,
von Eis bewirkt schlieſsliche Zugabe von Kochsalz die
Farbstoffes, des Indigkarmins, also des indigdisulfosauren

i Sulfonierungen von Basen gut thun, zur Milderung der
von ihnen lieber von ihren Salzen auszugehen. Hat man
eren, so wird man aber nicht immer an ihrer Stelle ihre
triumsalze verwenden können, da das auf diese Weise in
gemisch gebrachte Bisulfat den Wirkungsgrad der Schwefel-
les Phosphorsäureanhydrids erhöht, wie wir einige Seiten
erden.
21 kg Paraphenylendiaminsulfat[4] nach und nach unter fort-
n in 80 kg rauchende Schwefelsäure mit ca. 25 Prozent
ntragen. Hierauf wird die Masse auf 140° erwärmt und
ratur so lange gehalten, bis eine in Wasser gelöste und
Probe an Äther kein Paraphenylendiamin mehr abgiebt.
eingetreten, so wird das Produkt mit etwa 100 Liter eis-
dünnt, worauf man durch Zusatz von Bariumkarbonat u. s. w.
diamindisulfosauren Barium gelangt.
ch WITT[5] die Einwirkung der rauchenden Säure auf freies
ht heftig, und das Reaktionsprodukt enthält viele schwarze
Aber der Prozeſs verläuft ganz glatt bei der Behandlung
lamins mit der rauchenden Säure. Die scharf getrocknete

3. — [2] *M. Ch.* 1. 845. — [3] *B.* 24. 1477. — [4] *D. R.-P.* 47426.

Verbindung wird fein gepulvert und portionsweise in die rauchende Säure von 20—25% Anhydridgehalt eingetragen, welche mit Schnee oder Eis gut gekühlt wird. Man unterbricht die Reaktion noch ehe die ganze auf den Anhydridgehalt der Säure berechnete Menge des Salzes eingetragen ist, und giefst die Reaktionsmasse auf zerkleinertes Eis. Die entstandene α-Naphtylaminsulfosäure scheidet sich als schleimiges Gerinnsel aus und wird durch Überführen ins Calciumsalz u. s. w. gereinigt.

Monohydratische Schwefelsäure.

Für manche Eälle der Sulfonierung eignet sich besonders die monohydratische Schwefelsäure, die man nach LUNGE am besten in folgender Art erhält. Man mischt gewöhnliche Schwefelsäure mit etwas rauchender Säure, so dafs sie 98prozentig wird, und gewinnt durch ihr Gefrieren einige Monohydratkrystalle. Nunmehr kühlt man gewöhnliche möglichst konzentrierte Säure auf mindestens 0° ab, wirft von den Krystallen hinein und kühlt unter Umrühren weiter, bis die so eingeleitete Krystallbildung beendigt ist. Hierauf trennt man die Krystalle, die bei Zimmertemperatur zur 100prozentigen H_2SO_4 zerfliefsen, von der Mutterlauge.

Die Benzidinmonosulfosäure,[1] welche technisch so wichtig geworden ist, weil die von ihr derivierenden Azofarbstoffe Baumwolle ohne Beize färben, sogenannte substantive Farbstoffe sind, konnte anfangs nur mit solcher Säure gewonnen werden: (rauchende Schwefelsäure oder sie ersetzende Gemische veranlassen nämlich gleich die Bildung von mindestens 4 isomeren Benzidinsulfosäuren). Zu ihrer Darstellung[2] verfuhr man so, dafs 1 Teil schwefelsaures Benzidin in 2 Teile monohydratischer Säure eingetragen und damit ca. $1^1/_2$ Stunden auf 170° erhitzt wurde. Die so erhaltene Schmelze giefst man in Wasser und filtriert die sich abscheidende Sulfosäure ab. (Über ihre neuere Darstellung aus saurem Benzidinsulfat siehe Seite 1105.)

VIGNON[3] erhitzt α-Naphtol mit 3 Teilen Schwefelsäuremonohydrat 8 bis 10 Stunden auf 100—110° und kommt so zur α-Naphtoldisulfosäure.

Wie empfindlich Sulfosäuren im Entstehungszustande gegen Wasser sein können, wovon wir schon Seite 1086 sprachen, zeigt uns die Darstellung der Tetramethyldiamidodiphenylmethandisulfosäure. Zu ihrer Gewinnung mufs man nicht nur mit Schwefelsäuremonohydrat arbeiten, sondern während des Prozesses noch so viel rauchende Säure zusetzen, dafs das entstehende Wasser sogleich vom Anhydrid gebunden wird. Man erhielt bis zu dieser Erkenntnis bei Versuchen zur Darstellung dieser Disulfosäure immer an ihrer Stelle das unlösliche Sulfon der Formel

$$(CH_3)_2.N.C_6H_3<{SO_2 \atop CH_2}>C_6H_3.N.(CH_3)_2 .$$

Jetzt gelingt also ihre Darstellung in folgender Art: 20 kg Tetramethyldiamidodiphenylmethan[4] werden mit 20 kg Schwefelsäuremonohydrat in einem

[1] *B.* 22. 2459. — [2] *D. R.-P.* 38664. — [3] *D. R.-P.* 32291.
[4] *D. R.-P.* 65017.

ihrwerk versehenen Kessel auf 110° erhitzt, worauf man Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt langsam zufliefsen darauf zu achten, dafs die Temperatur stets auf 110° er- it die rauchende Schwefelsäure nicht als solche zur Wirkung ıur das bei der Sulfonierung frei werdende Wasser bindet, liche Schwefelsäure übergeht. Nach vollendeter Sulfonierung verdünnt, mit Soda neutralisiert, aufgekocht und filtriert. noch heifs mit Kochsalz versetzt, worauf beim Erkalten das etramethyldiamidodiphenylmethandisulfosäure sich ausscheidet

$$H_2C\begin{matrix} \diagup C_6H_3.SO_3H.N.(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_3.SO_3H.N.(CH_3)_2 \end{matrix}.$$

h von monohydratischer Schwefelsäure mit Metaphosphor- Beachtung verdienen als ihm bisher zu Teil geworden ist. man das Arbeiten im Einschlufsrohr öfters ebensogut mit [ilfe rauchender Schwefelsäure umgehen. Ein Gemisch von eren mit 1 Teil der letzteren wirkt nämlich beim Sulfonieren rauchende Schwefelsäure von 20—25% Anhydridgehalt, ent- ›st bei 280—300° nur Spuren von Schwefelsäureanhydrid.[1] . eine Rosanilinsulfosäure, wenn man 2 Teile Rosanilinsulfat ıt in eine Lösung von 3 Teilen möglichst wasserfreier Meta- ı 7 Teilen Schwefelsäuremonohydrat einträgt und auf dem besser auf 120—130° bis zur völligen Alkalilöslichkeit erhitzt.

Verdünnte Schwefelsäure.

nan bis zum Jahre 1893 nur konzentrierte und stärkere ir Sulfonierungsmittel gehalten hatte, fand man, dafs auch ›er die bis dahin gewohnte Grenze hinaus verdünnte Schwefel- auchbar sein kann. Man kam so auf einem direkten und verwertbarem Wege zu der jener Zeit noch so gut wie unzu- ıracenmonosulfosäure, und weiter stellte sich heraus, dafs die ː zu Sulfosäuren führen kann, die mit denjenigen, die starke omer sind.

ın Schwierigkeiten die direkte Gewinnung mancher Sulfosäuren ınd mancher anderen verbunden sein mag, zeigt sich hier so)arstellung gerade der Anthracenmonosulfosäure, für die trotz ːst etwa 25 Jahre nach den ersten bekannt gewordenen Ver- ːignete Herstellungsmethode in der Benutzung der verdünnten ·efunden wurde.

ːekte Weg nicht zum Ziele führte, so hatte LIEBERMANN[2] aller- dieser Zeit eine indirekte Methode angegeben, die darin be- Anthrachinonmonosulfosäure zu Anthracenmonosulfosäure redu- ɒd LIEBERMANN[3] vermochten nämlich im Jahre 1868 in jener die zum Alizarin führte, nur eine kleine Menge eines Blei-

ı9721. — [2] *Ann.* 212. 57. — [3] *B.* 1. 187.

$$\text{OH NH}_2\text{-Naphthalin} + H_2SO_4 = \text{SO}_3\text{H, OH, NH}_2\text{-Naphthalin},$$

Ausgangsmaterial mit einer ca. 75prozentigen Schwefelsäure erhitzt.

Bisulfate.

ı erwähnte Anthracenmonosulfosäure entsteht auch bei der Ein- ıatriumbisulfat auf Anthracen. Den Prozeſs leitet man etwa Man mischt 100 kg Anthracen von 80% mit 140 kg Natrium- hst innig, und erhitzt das Gemenge 5—6 Stunden hindurch '. Nach Verlauf dieser Zeit läſst man das Gemisch in Wasser isoliert die Anthracensulfosäure in der gleichen Art, wie die Schwefelsäure dargestellte. In den Mutterlaugen befindet sich Ienge Disulfosäure.

NDALL[2] soll es beim Rosanilin gelingen durch Mischen mit Natriumbisulfat in trockenem Zustande und durch genügend ztes Erhitzen den gewünschten Grad des Sulfonierens zu er-

IOFF[3] Anilin und Naphtylamin mit Kaliumbisulfat mischte und ° erhitzte, bekam er — jedoch in ganz ungenügender Ausbeute ıartenden Sulfosäuren.

atten schon Sulfonierungen mit stark sauren Sulfaten in etwas und in einem der Gewinnung der Anthracenmonosulfosäure ten Sinne Anwendung gefunden, nämlich zur Erzielung einer ɔhgreifenden Sulfonierung gedient. So war die Benzoltrisulfo- ıwer zugängliche Verbindung, solange man sie durch Erhitzen ıit rauchender Säure und Phosphorsäure im Einschluſsrohr[4] ste. Man erhält sie aber im offenen Gefäſs, wenn man nach WING[5] z. B. 15 g benzol-m-disulfosaures Kalium in einer mit 18 g konzentrierter Schwefelsäure mischt und über mit der Vorsicht erhitzt, daſs die Ränder der Flüssigkeit hlen beginnen. Nach einigen Minuten wird die Masse teigig, ckelung der Dämpfe läſst nach. Die Ausbeute kann bis 44% ɔtragen. Man kommt auch zur Verbindung direkt vom Kohlen- Ausgangsmaterial. In diesem Falle kocht man gleiche Volumina ɔhwefelsäure bis zur Lösung des ersteren. Hierauf versetzt man ɔchmals mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure -70% vom Gewicht des angewandten Benzols an Kaliumsulfat r untubulierten Retorte destilliert man alsdann $^1/_3$ der gesamten Schwefelsäure ab. Den Rückstand behandelt man in einer ɔ in der oben angegebenen Weise.

77311. — [2] *Amerik. Patent* 421049. — [3] *B.* 23. 1912.
ı. 244. — [5] *B.* 21. R. 49.

bestätigen auch die vorzüglichen Resultate dieser Ver-
ı. Das Verfahren macht sogar die Verwendung hoch-
säure entbehrlich, da sich Polysulfate auch mit Schwefel-
tellen lassen.
urch Erhitzen molekularer Mengen von Bisulfat mit
re erhaltene Mononatriumdisulfat $NaH_3(SO_4)_2$ einen vor-
onzentrierte Schwefelsäure bei der Darstellung von Sulfo-
melzpunkt zwischen 95 und 100° liegt, ist seine An-
ich bei niedrigen Temperaturen für die Darstellung von
äure, Anthracensulfosäure u. s. w., als auch bei höheren
ter Anwendung eines entsprechenden Überschusses die
ı gewonnen werden können. Das Arbeiten mit den Poly-
m der Anwendung freier Schwefelsäure.
; des Mononatriumdisulfats hat noch den besonderen
lekulare Verhältnis von Alkalisulfat und Sulfosäure in
Sulfonierungsgemisch durch nachheriges Behandeln mit
ə reinen Alkalisalze zu erhalten gestattet nach der
ilsäure, z. B.:

$$\cdot NaH_3(SO_4)_2 = C_6H_4<^{NH_2}_{SO_3H} + NaHSO_4 + H_2O$$

$$HSO_4 + Ca(OH)_2 = C_6H_4<^{NH_2}_{SO_3Na} + CaSO_4 + 2H_2O.$$

LAMBERT auf diesem Wege zur Benzolmonosulfosäure,
Benzol und 250 Teile $NaH_3(SO_4)_2$ am Rückfluſskühler
;e erwärmt, bis alles Benzol vom schmelzenden Poly-
t. Das zähflüſsige Reaktionsprodukt wird in Wasser
neutralisiert, zum Kochen erhitzt, vom Gips abfiltriert,
ler Benzolsulfosäure durch Eindampfen und Abgieſsen
llenden Gips zur Krystallisation gebracht.
säure wird erhalten, wenn man die Benzolsulfosäure
mit dem anderthalbfachen Gewicht Polysulfat 2 bis
ı höchstens 240° allmählich erhitzt oder direkt Benzol
Gewicht Polysulfat allmählich auf diese Temperatur
; erhält. Das Reaktionsprodukt enthält hauptsächlich
ıeben wenig p-Säure, wenn die Temperatur nicht wesent-
Die Verarbeitung der Schmelze erfolgt wie die der
Zur Darstellung der Benzoltrisulfosäure (1:3:5) geht
der Benzol-m-disulfosäure bezw. deren Alkalisalz aus,
der $1^1/_2$ fachen theoretisch nötigen Menge Polysulfat
280—300° bis zum Aufblähen und beginnenden Ver-
Zur Isolierung der gebildeten Trisulfosäure wird die
mene Schmelze durch Behandeln mit Bleikarbonat von
arzten Produkten und Sulfaten getrennt, und das gelöste
'asserstoff zerlegt. Es hat sich hierbei gezeigt, daſs
von Kaliumpolysulfat wesentlich bessere Aus-
ı Polysulfosäuren erhalten werden, als bei Ver-
riumsalz. Auf die bei vielen Reaktionen be-

tenen Lösungen werden zumeist mit Ätzkalk[1] in Form
ır. Calciumkarbonat, sowie mit Ätzbaıyt oder Barium-
siert, selbstverständlich sind aber auch andere Basen brauchbar.
geeigneter Indikatoren (siehe Seite 440) kann man hierbei
man nur die Schwefelsäure neutralisiert, vom Calcium- oder
ziert, und gleich eine Lösung der entstandenen Sulfosäure
vor sich hat. Weit öfter neutralisiert man die Lösungen
so dafs die Sulfosäuren schliefslich im Filtrat als Calcium-
vorhanden sind. Die meist leicht löslichen Calcium- oder
ulfosäuren werden nach dem Eindampfen auskrystallisieren.
n- oder Bariumsulfat ein unlösliches, bezw. schwer lösliches
iumsalz einer Sulfosäure beigemischt sein, so wäscht man
aus und zersetzt ihn schliefslich mit verdünnter Schwefel-
a die Sulfosäure als solche extrahiert, bezw. wiederum in
zu gewinnen sucht.
Sulfonierungen oft gleichzeitig mehrere Sulfosäuren bilden,
sehr häufig Trennungen isomerer Säuren auszuführen. Hier
spezielle Beispiele dafür anführen, während sich weitere
ils sinngemäfs, teils auch direkt auf Gemische von Sulfo-
Salzen anwendbar sind, im Abschnitt „Trennung isomerer
Auch über die besondere Brauchbarkeit des Methylalkohols
ngen siehe dort.
h KEKULÉ[2] in seiner berühmten Arbeit aus dem Jahre 1867
ng der Schwefelsäure auf Phenol, in der er feststellte, dafs
tende Annahme, wonach sich hierbei Phenylschwefelsäure
ondern dafs hierbei zwei isomere Phenolsulfosäuren entstehen,
; dieser beiden Säuren folgendermafsen aus.
Phenolparasulfosäure werden bei Anwendung sehr verschie-
Leichtigkeit rein erhalten. Die Phenolmetasulfosäure erhält
rein durch Darstellung des Kalisalzes, oder durch Bereitung
eisalzes, welches in siedendem Wasser etwas löslich ist und
stallinisch ausfällt. Eine Lösung der Kalisalze scheidet zu-
on phenolparasulfosaurem Kali aus, in Form sechsseitiger
lie stets wohlausgebildete Flächen zeigen. Die Mutterlauge
ıte Krystallisation. Neben dem phenolparasulfosauren Salze,
s gefärbt ist, selbst wenn die Flüssigkeit nahezu farblos war,
leicht Nadeln, Spiefse oder zugespitzte und meist schlecht
en von phenolmetasulfosaurem Salze, die stets völlig farblos
ie sich aus einer stark gefärbten Flüssigkeit absetzen. Die
en liefern nur oder fast nur Nadeln des phenolmetasulfo-
ırch wiederholtes Umkrystallisieren erhält man das phenol-
li in Form grofser und wohlausgebildeter sechsseitiger
ıolmetasulfosaure Kali in Form grofser wohlausgebildeter
ı bei der Darstellung der Natronsalze krystallisiert das
re Natron zuerst, ähnlich ist es mit Bleisalz, dagegen

rksame Kalkmilch bereitet man durch Ablöschen von Kalk mit
orsicht!).
199.

ist eine Trennung der Barytsalze durch Krystallisation nicht erreicht worden. POST[1] hat 13 Jahre später Gemische vom Kaliumsalz der Ortho- und Paraphenolsulfosäure dadurch genau getrennt, daſs er die möglichst groſs gezogenen Krystalle kurze Zeit an der Luft liegen lieſs, wobei nur das Orthosalz verwittert.

Weiter mag zur Trennung der Calciumsalze von Sulfosäuren öfters Kochsalzlösung dienen können. So erhält man bei der Einwirkung von 200 kg Naphtalin[2] und 1000 kg Schwefelsäure aufeinander drei Disulfosäuren.[3] Zu ihrer Reindarstellung wird das Reaktionsgemisch nach dem Verdünnen mit Kalkmilch neutralisiert, und nach dem Abfiltrieren vom Gips auf 3000 Liter aufgefüllt. Diese Lösung wird mit 900 kg Kochsalz versetzt und zum Kochen gebracht, worauf sich β-naphtalindisulfosaures Calcium abscheidet, von dem abfiltriert wird. Beim Erkalten auf 15° scheidet sich sodann aus dem Filtrat das α-Salz aus, von dem wiederum abfiltriert wird. Die erhaltene Lösung läſst jetzt beim Eindampfen Kochsalz fallen, und liefert beim Erkalten neben noch etwas α-Salz das Salz der dritten Säure.

Neutralisiert man die saure Flüssigkeit mit Bleioxydhydrat oder Bleikarbonat, so wird die Sulfosäure als Bleisalz in Lösung bleiben und man nach der Filtration vom Bleisulfat durch Ausfällen des gelösten Metalls mit Schwefelwasserstoff direkt eine wässerige Lösung der freien Sulfosäure gewinnen können. BITTO[4] beobachtete jedoch, daſs Bleisalze bei der Abscheidung von Sulfosäuren in Form basischer Salze zu Verlusten Veranlassung geben können. Zur Überführung des α-Bromnormalcapronsäureesters in Sulfonormalcapronsäureester wurde ersterer mit der $2^1/_2$fachen Menge des theoretisch nötigen Ammonsulfits (siehe weiterhin) am Rückfluſskühler bis zur möglichsten Beendigung der Einwirkung erhitzt, was etwa 24 Stunden erfordert. Der dann noch unangegriffene Ester wurde durch Extraktion mit Äther wiedergewonnen. Die wässerige Lösung, in der nunmehr die Sulfosäure als Ammonsalz vorhanden war (neben überschüssigem Ammonsulfit und Zersetzungsprodukten) wurde durch Kochen mit Bleioxyd vom Ammoniak befreit. Hierauf wurde sie filtriert, und aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, oder das Bleisalz wurde aus der Lösung erst durch Alkohol gefällt und dann verarbeitet. Dabei stellte sich heraus, daſs sich beim Kochen mit dem Bleioxyd unlösliche basische Bleisalze der Sulfosäure gebildet hatten, welche beim Abfiltrieren des überschüssig angewandten Bleioxyds mit auf dem Filter bleiben und so verloren gehen. Er zerlegte daher später das Ammonsalz der Sulfosäure durch Barytwasser, da sich erstens hierbei keine basischen Salze bilden, und zweitens das α-sulfonormalcapronsaure Barium aus seinen Lösungen durch Alkohol leicht abgeschieden werden kann.

Weiter kann es angebracht sein, die saure Lösung mit Soda zu neutralisieren und zur Trockne zu dampfen, worauf man aus diesem Rückstande die meist in Alkohol leicht löslichen Natriumsalze der Sulfosäuren mit diesem auszieht.

[1] *Ann.* 205. 64. — [2] *D. R.-P.* 48053. — [3] *B.* 9. 592 und *B.* 14. 1286.
[4] *B.* 30. 1642.

man die Säuren in Form ihrer Natriumsalze direkt aus-
sich oft saure sehr schwer lösliche Natriumsalze bilden.
[1] das saure Natriumsalz einer Amido-β-naphtoldisulfosäure

$$\begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix} > C_{10}H_4 < \begin{matrix} SO_3H \\ SO_3Na \end{matrix}$$

ı krystallisiertem Zustande direkt aus dem verdünnten Sul-
ab.
ɔch viel verwertete Verfahren wurde wohl zuerst von GATTER-
Laboratoriumszwecke warm empfohlen, und beschreibt er die
der Art: Benzol wurde durch gelindes Erwärmen mit schwach
in die Monosulfosäure übergeführt und das Reaktionsgemisch
n in das doppelte Volumen kalten Wassers gegossen. Diese
ıter häufigem Umschütteln so lange mit fein pulverisiertem
bis es sich schliefslich nicht mehr löste. Ist dieser Punkt
det sich benzolsulfosaures Natrium besonders leicht beim
ıtallen aus, die mit Kochsalzwasser gewaschen werden. Aus-
ativ. Ist völlige Trennung vom Kochsalz nötig, so krystal-
ɔckenen Salze aus absolutem Alkohol um. In gleicher Weise
iumsalze der Mesitylensulfosäure, m-Benzoesulfosäure, Phenol-
w. Ganz wie Chlornatrium kann auch Chlorkalium Ver-

ı auf folgendes hingewiesen. Seite 520 finden wir die Über-
ısten Diazosalzen, die in einer Lösung von konzentrierter
gestellt sind, in die feste Form so bewerkstelligt, dafs zur
end Natriumsulfat gesetzt wird, um alle Schwefelsäure in
ıt in den festen Zustand zu versetzen. Auf diesem beson-
lsdann die gesamte Reaktionsmischung in eine feste Masse
ı will nun bedünken, dafs es auch Fälle geben mag, in
gleichen Prinzip ausgehende Verarbeitung von Sulfonierungs-
ıcht sein wird. Man vermeidet dabei das Giefsen auf Eis,
ıwendung von Basen zur Abstampfung der Schwefelsäure,
ɽröfserer Flüssigkeitsmengen vom Gips u. s. f. Aus der
des Natriumsulfats trocken gewordenen Masse wird man
ɜr die isomeren Sulfosäuren auf mannigfache Art gewinnen
erden zurückbleiben, wenn man das Bisulfat mit möglichst
, es wäre das eine Art von umgekehrtem Aussalzen. Andere
Methylalkohol oder sonstigen Lösungsmitteln ausziehen

Sulfuryloxychlorid.

ıng mancher Sulfosäuren auf direktem Wege ist insofern mit
ɾknüpft, als die Einwirkung gewöhnlicher Schwefelsäure un-
ıchender Säure sich entweder zu energisch oder ebenfalls zu
In solchen Fällen wird man noch durch Einwirkung von

ı57. — [2] *B.* 24. 2121.

Sulfuryloxychlorid[1] zum Ziele gelangen. Man verdünnt es nötigenfalls mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff.

Nach LIMPRICHT[2] verlaufen die Reaktionen mit dem Sulfuryloxychlorid sehr glatt, beinahe ohne Bildung von Nebenprodukten, und namentlich bei der Darstellung von Disulfosäuren, deren Reinigung bei Anwendung von Schwefelsäure eine zeitraubende Arbeit ist, soll das Chlorhydrin vorzuziehen sein.

Der von ihm beim Arbeiten mit demselben benutzte Apparat besteht aus einer tubulierten Retorte, mit welcher eine tubulierte Vorlage luftdicht verbunden ist. Der Tubulus der Vorlage ist mit einem Ableitungsrohr für den Chlorwasserstoff versehen, und der Tubulus der Retorte wird entweder nach Einbringung der Substanzen mit einem Stöpsel verschlossen, oder wenn das Chlorhydrin nach und nach hinzutreten soll, mit einem Tropftrichter versehen. Die Retorte wird in einem Ölbade erwärmt.

Wie das Sulfuryloxychlorid zur direkten Gewinnung von Sulfosäurechloriden aus aromatischen Kohlenwasserstoffen dienen kann, haben wir im Abschnitt „Chlorieren" auf Seite 384 bereits ausführlich kennen gelernt. Hier handelt es sich nun um seine Brauchbarkeit als Sulfonierungsmittel. In der Regel bilden sich mit dem Sulfuryloxychlorid dieselben Verbindungen wie mit der Schwefelsäure.[3]

Werden 50 g Nitrobenzol mit der berechneten Menge Sulfuryloxychlorid behandelt, so ist die Reaktion nach 4 Stunden bei einer zuletzt auf 150° gesteigerten Temperatur beendigt. Wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure wird fast ausschliefslich Metanitrobenzolsulfosäure gebildet.

Die Toluidindisulfosäure wird in derselben Art erhalten. Zur Vermeidung von Verkohlung darf höchstens auf 160° erhitzt werden.

PFANNENSTIEL[4] hat 3 Teile Metaxylolsulfosäure ($CH_3:CH_3:SO_3H = 1:3:4$), die bei 130° getrocknet war, mit 4 Teilen Sulfuryloxychlorid versetzt und 2 Stunden auf 150° erhitzt. Zum abgekühlten Produkt wurde Wasser gegeben, der Chlorwasserstoff auf dem Wasserbade entfernt, und die Lösung

---

[1] Das Sulfuryloxychlorid erhält man nach BECKURTS und OTTO (*B.* 11. 2058), wenn man rauchende Schwefelsäure von etwa 40% Anhydridgehalt in einer Retorte verflüssigt, mit welcher eine gut gekühlte Vorlage verbunden ist, und nunmehr solange salzsaures Gas einleitet, als dieses noch aufgenommen wird. Bei der darauf erfolgenden Destillation geht das Chlorhydrin über, welches durch einmalige Rektifikation als eine bei 149—151° siedende Flüssigkeit in fast theoretischer Ausbeute erhalten wird. Nach FRIEDLÄNDER (*Farbenfabrikation* Seite 111) erhält man es sehr bequem durch Zusatz von Kochsalz zu rauchender Schwefelsäure in allerdings mit konzentrierter Schwefelsäure verdünntem Zustande.

[2] *B.* 18. 2172.

[3] Das trifft jedoch für Amide und Amine nicht zu. Denn mit den Amiden der Säuren bilden sich nicht Säuren, sondern Chlorüre derselben, und mit Aminen erhält man Sulfaminsäuren, sowohl in der aliphatischen wie aromatischen Reihe. So läfst man nach TRAUBE (*B.* 23. 1654) zur Darstellung der Salze der Phenylsulfaminsäure entsprechend der Gleichung

$$SO_3HCl + 3C_6H_5NH_2 = C_6H_5NH.SO_3H.C_6H_5NH_2 + HCl.NH_2.C_6H_5,$$

1 Mol. Sulfuryloxychlorid allmählich zu einer kalt gehaltenen Lösung von 3 Mol. Anilin in dem mehrfachen Volum Chloroform fliefsen, worauf sofort ein Gemisch von phenylsulfaminsaurem und salzsaurem Anilin ausfällt.

[4] *J. pr. Ch.* 2. 46. 152.

isiert. Das Calciumsalz ward ins Kaliumsalz übergeführt
rechlorid verwandelt, das in Äther gelöst wurde, aus dem
. Aus dem reinen Säurechlorid wurde durch Erhitzen mit
sodann die freie Disulfosäure $C_8H_8(SO_3H)_2$ dargestellt.
LO[1] erhält man die Disulfosalicylsäure durch Erhitzen von
ılfuryloxychlorid bis auf 180°.
EN[2] sollte die Darstellung der Sulfosäuren des Rosanilins
ierender Verbindungen mit Schwierigkeiten verknüpft sein,
g der rauchenden Schwefelsäure entweder zu heftig oder
verläuft. Diese Schwierigkeiten lassen sich nach ihm durch
ulfuryloxychlorids beseitigen, das auf diese Körperklasse
ch in leicht zu regulierender Weise einwirkt. So beginnt
lfosäuren hier schon beim Zusammenmischen von trockenem
, Purpurin u. s. w. mit der äquivalenten Menge SO_3HCl
wärmen auf dem Wasserbade vollendet.
ng von Phenylamidoazobenzol[3] in eine Sulfosäure sollen
i 40—50° nach und nach in 60 kg Sulfuryloxychlorid
dann die Lösung 2—3 Stunden auf 80—85° gehalten
viel Wasser gegossen, und die Sulfosäure ins Calciumsalz

n zur Toluoltrisulfosäure, als er 1 Mol. toluoldisulfosaures
olben mit 3 Mol. Sulfuryloxycholrid übergoſs und die Tem-
uf 240° hielt, bis sich eine herausgenommene Probe in
. Die Schmelze färbt sich höchstens weingelb und giebt
fe aus.

n ersehen wir, daſs Sulfuryloxychlorid zu Säuren führen
sind mit denen, welche Schwefelsäure liefert. Während
Behandeln von β_1-Naphtol-β_4-monosulfosäure mit konzen-
ender Schwefelsäure als erstes Sulfonierungsprodukt nach
ließlich β_1-Naphtol-$\beta_2\beta_4$-disulfosäure erhält, liefert die
Schwefelsäurechlorhydrin eine isomere Säure. Die
tritt dann in die α-Orthostellung zur Hydroxylgruppe, man
Naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfosäure. Dazu wird 1 Teil β-naphtol-
Natrium[6] unter Kühlung allmählich in 3 Teile technisches,
Schwefelsäurechlorhydrin eingetragen, wobei unter starkem
in Strömen entweicht. Es wird dann noch so lange bei
eratur stehen gelassen, bis sich eine herausgenommene
Übersättigen mit Sodalösung nicht mehr mit Diazobenzol-
eses ist nach einem Tage der Fall. Die Sulfonierungsmasse
er eingetragen, kalt mit Kalkmilch neutralisiert, die Lösung
iltration getrennt, durch Pottaschelösung das Kaliumsalz
sen Lösung zur Trockne gedampft. Aus seiner wässerigen
ach durch Chlorkalium in derben Krystallen, durch Koch-
n wieder abgeschieden.

8. 347. — [2] *D. R.-P.* 8764. — [3] *D. R.-P.* 21903.
· [5] *B.* 20. 2911. — [6] *D. R.-P.* 77596.

Nach HODGKINSON und MATTHEWS[1] geht Dibromfluoren in Chloroformlösung, mit der berechneten Menge Sulfuryloxychlorid versetzt, in eine Dibromfluorensulfosäure über.

DUTT[2] hat das Reagenz in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff zum Sulfonieren benutzt. Er liefs, um zur Naphtalinsulfosäure zu kommen, zu in Schwefelkohlenstoff gelöstem Naphtalin die molekulare Menge von Sulfuryloxychlorid tropfen. Nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb eine krystallinische Masse, die in Wasser gelöst, und mit Pottasche ins Kaliumsalz übergeführt wurde. In gleicher Weise sulfonierte er auch das Naphtonitril, indem er 25 g von diesem ebenfalls in Schwefelkohlenstoff löste und tropfenweise 20 g Sulfuryloxychlorid zusetzte. Nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs auf dem Wasserbade blieb ein Rückstand, der durch Umkrystallisieren aus Wasser schliefslich reine Naphtonitrilsulfosäure lieferte.

REINHARD[3] berichtet von einer komplizierter verlaufenen Reaktion, als er in 40 g Sulfuryloxychlorid 10 g fein gepulvertes Dichlorresorcin eintrug. Die Umsetzung erfolgte nach der Gleichung

$$2C_6H_4Cl_2O_2 + 3SO_2{<}^{OH}_{Cl} = C_{12}H_6Cl_4S_2O_9 + H_2SO_4 + 3HCl.$$

Der Körper $C_{12}H_6Cl_4S_2O_9$ soll nach ihm entweder das Anhydrid einer Dichlorresorcinsulfosäure oder eine aus zwei Dichlorresorcinkomplexen gebildete Sulfosäure sein. Der Grund des unregelmäfsigen Verlaufes wird wohl in den freien Hydroxylgruppen des Dichlorresorcins gelegen haben, deren Wasserstoffatome in Rücksicht auf das zur Verwendung kommende Reagens vorher zu blockieren gewesen wären.

Intramolekulare Umlagerung ätherschwefelsaurer und saurer schwefelsaurer Salze.

Zu den Sulfosäuren mancher Basen kann man durch das Erhitzen ihrer ätherschwefelsauren oder sauren schwefelsauren Salze kommen.

a) Ätherschwefelsaure Salze.

PRATESI[4] teilte mit, dafs, wenn man Phenolsufosäure (?) mit Anilin vereinigt, das erhaltene Salz, wenn man es längere Zeit in einer Retorte schmilzt, nach eingetretener Reaktion allmählich wieder erstarrt. Der Rückstand besteht hernach aus Sulfanilsäure $C_6H_4{<}^{NH_2}_{SO_3H}$. Weitere Untersuchungen hierüber haben KOPP und MEISTER[5] angestellt. LIMPRICHT[6] fand dieses Verfahren zur Darstellung von Amidosäuren nicht bequem, ging aber dazu über, statt des phenolschwefelsauren (?) äthylschwefelsaures Anilin als Ausgangsmaterial zu benutzen, und fand nun, dafs auch dieses beim Erhitzen leicht Sulfanilsäure nach der Gleichung

---

[1] *B.* 16. 1103. — [2] *B.* 16. 1251. — [3] *J pr. Ch.* 2. 17. 332.
[4] *B.* 4. 970. — [5] *B.* 4. 978. — [6] *B.* 7. 1349.

$$\begin{matrix}O-C_2H_5 \\ OH-C_6H_5.NH_2\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}NH_2 \\ SO_3H\end{matrix} + C_2H_6O$$

ıeindarstellung von Amidosulfosäuren wird danach die, eile Alkohol und konzentrierte Schwefelsäure rasch mischt, mit Wasser verdünnt und mit Kalkhydrat sättigt. Das .zentrierte Filtrat dient alsdann zur Reaktion. Hierzu wird ihr oxalsaures Salz übergeführt, und die erhaltene heiſse Lösung des äthylschwefelsauren Calciums gemischt. Das rd zur Krystallisation oder Trockne eingedampft, und die Rückstand werden in einer Retorte langsam bis 200° er- atur, die die meisten Amidosulfosäuren vertragen, worauf :n Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Auf diese Art :h die Methylanilinsulfosäure dar.

b) Saure schwefelsaure Salze.

ren mancher Basen durch Umsetzung ihrer sauren Sulfate ıaben NEVILE und WINTHER[1] zuerst als eine für die Ge- ·cher Amidosulfosäuren geeignete Methode erkannt. Man auf 1 Mol. der einwertigen Base 1 Mol. gewöhnliche Schwefel- ınd auf 200—230° erhitzen. So erhielten sie z. B. die Ortho- ,ure

$$C_7H_7.NH_2 + H_2SO_4 = C_7H_6<\begin{matrix}NH_2 \\ SO_3H\end{matrix} + H_2O,$$

ı der Hitze anfangs flüssige Masse erhitzten, bis sie völlig ar. Nachheriges Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz ɔferte die Säure rein und in fast theoretischer Ausbeute.

'olle an der Methode ist, daſs sie zu Sulfosäuren zu ɩtet, die durch Sulfonieren dieser Basen mit Schwefel- ɹer nur im Gemisch mit Isomeren und Nebenprodukten sind. Am genauesten untersucht sind die Beziehungen beim dem so wichtigen Ausgangsmaterial namentlich substantiver ährend z. B. über das Verhalten des Rosanilins unter diesen näheres wenig bekannt ist. Man weiſs von ihm nur, daſs es[2] , in Sulfosäuren übergeht, wenn man z. B. 30 Teile Rosanilin ı Schwefelsäure (spez. Gew. 1,714) und 100—200 Teilen Wasser nach Zusatz von 400 Teilen Sand zur Trockne eindampft, auf rhitzt und pulvert. Die Umwandlung des so erhaltenen Sulfats iure soll durch 5—6stündiges Erhitzen auf 180—200° im Kohlen- ewirkt werden, worauf die Masse mit Wasser ausgekocht wird. :h Mono- und Disulfosäuren.

ɜte Darstellung der Benzidinmonosulfosäure nach GRIESS und sollte folgende sein: Man rührt 1 Teil Benzidinsulfat mit inem dünnen Brei an, und setzt eine $1^1/_2$ Molekülen äquivalente efelsäure, mit Wasser ebenfalls verdünnt, hinzu, rührt gut durch-

1940. — [2] *D. R.-P.* 19715. — [3] *B.* 22. 2458.

einander und dampft zur Trockne. Darauf pulverisiert man das gebildete saure schwefelsaure Benzidin und erhitzt es im Luftbade 24 Stunden auf ca. 170°. Die zusammengesinterte schwarze Masse wird zerrieben, mit Alkali extrahiert und aus der Lösung die Benzidinmonosulfosäure durch Essigsäure gefällt. Aber beim Erhitzen von Benzidin mit Schwefelsäure auf 170° nach dieser Methode entstehen, wie später[1] gefunden wurde, namentlich wenn man diese Temperatur etwas länger einhält oder gar auf 200° steigert, eine Benzidintrisulfosäure und eine Benzidintetrasulfosäure, sowie zwei Sulfosäuren, welche sich wahrscheinlich von einem Benzidinsulfon herleiten, und denen deshalb wohl die Formeln

$$SO_2\left\langle\begin{array}{l}C_6H_2.NH_2.SO_3H\\ |\\ C_6H_3.NH_2\end{array}\right. \quad \text{und} \quad SO_2\left\langle\begin{array}{l}C_6H_2.NH_2.SO_3H\\ |\\ C_6H_2.NH_2.SO_3H\end{array}\right.$$

zukommen. (Das Benzidinsulfon[2] selbst kann man sogar durch Abänderung der Versuchsbedingungen zum Hauptprodukt dieser Reaktion machen.)

Will man auf diesem Wege zur Monosulfosäure[3] kommen, so soll man sie am besten so erhalten, daſs man 1 Teil Benzidin oder zweckmäſsiger schwefelsaures Benzidin in 2 Teile monohydratische Schwefelsäure einträgt und ca. $1^1/_2$ Stunden auf 170° erhitzt. Doch entstehen auch so neben ihr stets noch einige der höheren Sulfosäuren.

Auch wenn man rauchende Schwefelsäure auf Benzidin zur Darstellung von Benzidindisulfosäure[4] wirken läſst, erhält man stets nebenbei Sulfone und höhere Sulfonsäuren.[5] Weiter wurde aber dann gefunden, daſs sowohl bei dieser Art der Einwirkung als auch besonders bei dem $1^1/_2$stündigen Erhitzen von schwefelsaurem Benzidin mit überschüssiger monohydratischer Schwefelsäure[6] auf 170° eine weitere Sulfosäure des Benzidins, eine Monosulfosäure entsteht, die sich von den bis dahin bekannten Sulfosäuren des Benzidins durch ihre Eigenschaft, mit Basen wasserlösliche Salze zu geben, unterscheidet, und im Anschluſs an diese Beobachtung[7] stellte sich nun heraus, daſs man diese Sulfosäure des Benzidins, sowie auch die Disulfosäure ohne Bildung von Sulfonen glatt erhält, wenn man das saure schwefelsaure Salz des Benzidins kürzere oder längere Zeit auf Temperaturen bis 220° erhitzt. Nach folgenden Gleichungen

$$\text{a)}\quad \begin{array}{l}C_6H_4-NH_2(H_2SO_4)\\ |\\ C_6H_4-NH_2(H_2SO_4)\end{array} = \begin{array}{l}SO_2.OH\\ /\\ C_6H_3-NH_2\\ |\\ C_6H_4-NH_2(H_2SO_4)\end{array} + H_2O$$

$$\text{b)}\quad \begin{array}{l}C_6H_4-NH_2(H_2SO_4)\\ |\\ C_6H_4-NH_2(H_2SO_4)\end{array} = \begin{array}{l}SO_2.OH\\ /\\ C_6H_3-NH_2\\ |\\ C_6H_3-NH_2\\ \backslash\\ SO_2.OH\end{array} + 2H_2O$$

---

[1] *D. R.-P.* 27954. — [2] *D. R.-P.* 33088.
[3] *D. R.-P.* 38664. — [4] *B.* 14. 300.
[5] *D. R.-P.* 27954 u. 33088. — [6] *D. R.-P.* 38664.
[7] *D. R.-P.* 44779.

enzidinsulfat unter Verwendung der theoretischen Menge
in ein Gemenge von Benzidinmono- und -disulfosäure ver-
ich diese beiden Säuren, da sie quantitativ trennbar sind[1]
nicht in chemisch reiner Form erhalten lassen. Je nach der
ns erhält man gröfsere oder geringere Mengen Disulfosäure.
t man in folgender Weise.

enzidinsulfat, welche mit Wasser zu einem dünnen Brei an-
ird genau die einem Molekül entsprechende Menge, also
sser verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Den so gebildeten
mpft man in einem emaillierten Kessel zur Trockne ein, pul-
tstandene saure schwefelsaure Benzidin, breitet es auf Eisen-
ien Schichten aus, und erhitzt es in einem Ofen auf ca. 200°.
Vorprobe gezeigt hat, dafs alles Benzidin in Sulfosäure über-
gewöhnlich nach 24stündigem Erhitzen der Fall ist, wird die
lze gemahlen, durch Kochen mit Kalk ins Calciumsalz ver-
it Salzsäure in der Kälte bis zur schwach sauren Reaktion
s Gemenge der Mono- und Disulfosäure fällt dann als grau-
hlag aus. Wendet man statt des Benzidins das saure schwefel-
, so erhält man unter gleichen Bedingungen ein Gemisch von
d Disulfosäure.

Sulfosäuren lassen sich infolge ihres Verhaltens gegen Essig-
Die Monosulfosäuren sind nämlich in schwach essigsaurer Lösung
nd die Disulfosäuren erst auf Zusatz von Mineralsäuren aus-
scheiden sich also auf gelindes Ansäuern der gelösten Schmelze
(Natriumacetat) ab, während letztere noch in Lösung bleiben.

Schweflige Säure und ihre Salze.

mitgeteilten Sulfonierungsmethoden, die sich der Schwefel-
rschiedenartigsten Anwendungsformen bedienen, sind fast nur
aromatischen Reihe verwendbar, während Sulfosäuren der ali-
e so gut wie ausschliefslich durch doppelte Umsetzung mit
en werden.

hat zwar schon im Jahre 1841 durch Überleiten von SO_3
äure bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur nach
hen des Gemisches aus diesem die Sulfobernsteinsäure ab-
HEMILIAN[3] hat Sulfobuttersäure durch Einwirkung von Sulfu-
f Buttersäure erhalten, aber diese Methoden sind wenig all-
dung fähig. Auch die Oxydation der Sulfhydrate der Alkohole
u. s. w. Dagegen ermöglicht die Verwendung der schwefligen
r Salze, zu welchen wir jetzt übergehen, die Darstellung zahl-
ren nicht nur der aromatischen sondern auch der aliphatischen
findet teils Addition statt, teils erfolgt die Umsetzung durch
Nitrogruppen aromatischer Körper sowie von aliphatischen
eignete Nachbargruppen beweglich gemachten aromatischen

8664. — [2] *Ann.* 38. 286. — [3] *B.* 6. 196.

ırt von Kupferpulver (siehe im Abschnitt „Chlorieren“ ;ellung des Pulvers) zur Einwirkung auf Diazoverbindungen[1] Stelle des Kupferpulvers kann auch Kupferoxydul (Dar-) oder schwefligsaures Kupferoxydul (Darstellung Seite 1112) ıeuerdings wurde gefunden, daſs, wenn man eine alkoholische liger Säure anwendet, schon der Zusatz einer geringen Menge ısung zu guten Ausbeuten an Sulfinsäuren führt.

Wege lassen sich z. B. primäre aromatische Amine nach hode glatt in Sulfinsäuren überführen, womit der erste Weg ı Darstellung im Jahre 1896 aufgefunden wurde. Zwecks g wird das Amin in schwefelsaurer Lösung diazotiert, und bei Anwesenheit von schwefliger Säure mit Kupferpulver[2] aktion verläuft hier wahrscheinlich in der Weise, daſs sich ılfat ein Diazosulfit bildet, welchem durch die schweflige Kupfer ein Atom Sauerstoff entzogen wird, während gleich-Kupfer der Diazostickstoff eliminiert wird.

$$[_2.SO_4H + H_2SO_3 = C_6H_5.N_2.SO_3H + H_2SO_4$$

$$.SO_3H + \begin{cases} H_2SO_3 \\ Cu \end{cases} = C_6H_5.SO_2H + N_2 + \begin{cases} H_2SO_4 \\ \text{oder } CuO \end{cases}.$$

n wird z. B. in einer Mischung von 3 Teilen konzentrierter 1 15 Teilen Wasser gelöst und diazotiert. Diese Diazolösung guter Abkühlung möglichst schnell zu einer gesättigten wässe-ı schwefliger Säure, die im Überschuſs vorhanden sein muſs, ca. 6 Teile Kupferpulver suspendiert sind, wobei für sehr rge getragen werden muſs. Nachdem die heftig auftretende lung beendet, und keine Diazoverbindung mehr nachweisbar ızolsulfinsäure ausgeäthert. Die Brauchbarkeit der Methode res Ausgangsmaterial ersehen wir aus den sich an-teilungen, die auch die Oxydation der Sulfinsäure zur Sulfo-

Kondensationsproduktes von o-Toluidin und Tetramethyl-l von der nachstehenden Konstitution

früher ist die Einwirkung saurer und neutraler Sulfite auf Diazo-worden. Die Erfolge sind aber, soweit es sich um die Gewinnung ıuren handelt, geringe gewesen. Die Einwirkung saurer schweflig-f Diazokörper hat zuerst Schmitt und Glutz (*B.* 2. 51) zu Sulfo-rrecker (*B.* 4. 784) hat dann salpetersaures Diazobenzol in einer ıbisulfit gelöst und beim Eindampfen der Lösung ein Salz von der K erhalten, welches, wie die Arbeiten von Fischer (*Ann.* 190. 73) ıs Kaliumsalz der Hydrazinbenzolsulfosäure $C_6H_4<^{SO_3H}_{N_2H_3}$ ist. Trägt ›benzolnitrat in eine kalte neutrale oder schwach alkalische Lösung ıin, so erstarrt die gelbrot gefärbte Flüssigkeit für sich oder auf ter Kalilauge zu Krystallen von diazobenzolsulfosaurem Kalium ›as groſse Interesse an der ersten Reaktion beruht darauf, daſs das ısaure Kalium, wie Fischer erkannte, zu einer Körperklasse gehört, ng von Diazokörpern zu solchen der Phenylhydrazinreihe ermöglicht. 830.

$N(CH_3)_2$ … $H-C-OH$ … $N(CH_3)_2$ + CH_3 … $-NH_2$ = $N(CH_3)_2$ … $H-C-$ … CH_3 … $-NH_2 + H_2O$ … $N(CH_3)_2$

wird in einer Mischung von 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 10 Teilen Wasser mit der berechneten Menge Nitrit diazotiert. Die Lösung wird mit schwefliger Säure gesättigt, und unter Kühlung und gutem Rühren so lange mit 4—5 Teilen Kupferpulver versetzt, bis kein Stickstoff mehr entweicht. Vom Kupferpulver wird sodann abfiltriert und das Filtrat in der Wärme mit überschüssiger Sodalösung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz der Sulfinsäure aus, und diese Abscheidung wird durch Kochsalzzusatz vervollständigt.

Die uns vom Kapitel „Kondensation“, wo wir ihre Darstellung mittels verdünnter Schwefelsäure finden, bekannte Sulfosäure aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und $\alpha_1 \alpha_3$ -Naphtylaminsulfosäure von der Formel

$N(CH_3)_2$ … $H-C-$ … NH_2 … SO_3H … $N(CH_3)_2$

kann vermittelst dieser Reaktion nach GATTERMANN folgender Art in eine Disulfosäure übergeführt werden.

Die einem Natriumnitritgehalt von 7 kg entsprechende Menge des Kondensationsproduktes[1] wird in 700 Litern Wasser und 100 kg Schwefelsäure von 66° B. aufgelöst, und eiskalt mit einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit unter gutem Rühren diazotiert. In diese Diazolösung leitet man 20 kg schweflige Säure ein und versetzt die Lösung dann unter lebhaftem Rühren mit etwa 10 kg frischbereitetem Kupferpulver, wobei man Sorge trägt, daß die Temperatur 0° nicht wesentlich übersteigt. Nachdem die Entwickelung des Stickstoffs ihr Ende erreicht hat, wird die ganze Masse, die die neue Sulfin-

[1] *D. R.-P.* 97286.

rystallisiertem Zustande enthält, bis auf 25—30° angewärmt, eise die Sulfinsäure wieder in Lösung gebracht. Wird vom esaugt, so scheidet sie sich jetzt beim Erkalten und Zusatz n farblosen Krystallen ab (siehe auch weiterhin). Die Säure hr neutrales Natriumsalz übergeführt. 56,8 kg von diesem Litern Wasser gelöst und hierzu unter Rühren und gutem ang von 11 kg Kaliumpermanganat

$$\ldots + O = H-C(C_6H_4N(CH_3)_2)_2-C_{10}H_5(SO_3Na)_2$$

1. Nach beendeter Oxydation wird vom Braunstein abfiltriert issige Alkali im Filtrat neutralisiert. (Die so erhaltene Di-Leukoverbindung, wird nun unter Zusatz der berechneten Bleisuperoxyd zum Farbstoff oxydiert, indem durch diese sweise also das Wasserstoffatom am Methankohlenstoff in ührt wird.) Ein ganz ähnliches Resultat wird erhalten, wenn s Kondensationsproduktes aus Tetramethyldiamidobenzhydrol laminsulfosäure z. B. dasjenige aus dem Hydrol und $\alpha_1\ \alpha_3\ \beta_4$-osäure verwendet.

ersuchungen[1] über diese Reaktion haben ergeben, daſs man Resultaten gelangt, wenn man in den obigen Verfahren das r durch Kupferoxydul bezw. Kupferoxydulhydrat oder direkt ersetzt. Wenn Landsberg[2] bei der Einwirkung von Cupro-zobenzol in Gegenwart von schwefliger Säure nur in geringer ulfinsäure erhielt, während nach den folgenden Beispielen euten erzielt werden, so liegt das daran, daſs er die Reaktion h vollziehen lieſs, während hier bei gewöhnlicher Temperatur unter Kühlung gearbeitet wird.

n z. B. werden in 150 kg 20prozentiger Schwefelsäure gelöst n diese Diazolösung leitet man 15 kg schweflige Säure, und Umrühren 15 kg Kupferoxydul in Pastenform in kleinen daſs die Temperatur +5° nicht übersteigt. Ist die Stick-beendigt, so wird die Sulfinsäure ausgeäthert, welche beim Lösungsmittels in fester Form hinterbleibt.

Kondensationsproduktes aus Tetramethyldiamidobenzhydrol laminsulfosäure, dessen Weiterbehandlung in Gegenwart von soeben kennen lernten, werden in einem Gemisch von 100 kg

)702. — [2] *B.* 28. 1454 und 25. 1086.

Schwefelsäure von 66° B. und 500 Litern Wasser gelöst, auf 0° abgekühlt und mit 7 kg Natriumnitrit diazotiert. In diese Lösung werden ebenfalls bei etwa 0° 25 kg schweflige Säure eingeleitet und ihr allmählich 42 kg rotes Cuprosulfit[1] zugesetzt, welches mit Wasser zu einem Brei verrührt ist.

Während der Zugabe des Cuprosulfits darf die Temperatur 5° nicht überschreiten. Ist die Stickstoffentwickelung beendigt, so scheidet sich die entstandene Sulfinsäure als dicker Krystallbrei ab.

Man braucht also bei dieser verbesserten LANDSBERGschen Methode Cuprosulfit oder 2 Moleküle Cuprohydroxyd auf 1 Molekül Diazoverbindung, wobei das Cuprohydroxyd auch durch metallisches Kupfer ersetzt werden kann. Bald jedoch wurde ein weiteres Verfahren[2] gefunden, welches Diazosalze mit einer geringen Menge Kupfersulfat oder anderen Kupfersalzen in guter Ausbeute in Sulfinsäuren überzuführen ermöglicht.

Versetzt man eine schwefelsaure Diazolösung mit schwefliger Säure und wenig Kupfersulfat, so findet nur unbedeutende oder gar keine Sulfinsäurebildung statt, setzt man aber dem Gemisch noch Alkohol zu, so wird ziemlich viel von der Diazoverbindung in Sulfinsäure übergeführt. Rascher als die schwefelsauren reagieren die salzsauren Diazosalze mit Alkohol, schwefliger Säure und wenig Kupfersulfat, wobei auch mehr Sulfinsäure gebildet wird. Doch wird die Ausbeute an Sulfinsäuren erst so gut wie quantitativ, wenn man die Diazolösung zunächst mit wenigstens so viel Natriumbisulfitlösung mischt, daſs sämtliche freie Mineralsäure und der an der Diazogruppe vorhandene Säurerest in Natriumsulfat bezw. Natriumchlorid und die Diazoverbindung somit in ein schwefligsaures Diazosalz umgewandelt werden kann, und dann schweflige Säure, Alkohol und wenig Kupfersulfat hinzusetzt.

So kommt man zur Benzolsulfinsäure, indem man 9,3 Teile Anilin in 40 Teilen 20prozentiger Salzsäure löst und mit 7 Teilen Natriumnitrit, gelöst in 10 Teilen Wasser, bei 0—5° diazotiert. Zu dieser Diazolösung werden unter Umrühren 30 Teile einer 40 prozentigen Natriumbisulfitlösung und 30 Teile einer 35 prozentigen alkoholischen schwefligen Säure zwischen 0—5° hinzugefügt. Alsdann wird sie noch mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von 2,5 Teilen Kupfervitriol versetzt. Unter weiterem Rühren läſst man die Temperatur auf 15—20° steigen. Nach beendigter Stickstoffentwickelung wird die Flüssigkeit mit Soda neutralisiert, der Alkohol abdestilliert, und die abgekühlte filtrierte Lösung mit Salzsäure angesäuert, worauf die Benzolsulfinsäure sich ausscheidet.

Zur Anisolsulfinsäure kommt man besser durch Arbeiten bei ein wenig höherer Temperatur, da die als Ausgangsmaterial dienende Diazoverbindung etwas

[1] Dieses Salz stellt man wohl am besten nach BOURSON (*J. pr. Ch.* 1. 25. 399) dar, indem man eine konzentrierte Lösung von Natriumbisulfit in eine Lösung von Kupfervitriol gieſst, die Flüssigkeit von der geringen Menge des entstandenen Niederschlages abfiltriert und dann allmählich gelinde erwärmt. Unter Entweichen von schwefligsaurem Gas scheiden sich die schön roten Krystalle ab. Nach RAMMELSBERG (*Poggend. Ann.* 67. 245) sind sie nicht Cuprosulfit, sondern ein Doppelsalz von Cuprosulfit und Cuprisulfit, welches mit 2 Mol. Wasser krystallisiert $Cu_2SO_3 + CuSO_3 + 2H_2O$, während sie nach MUSPRATT (*Ann.* 94. 243) nur schwefligsaures Kupferoxydul sein sollen.

[2] *D. R. P.* 130119 (1902).

indem man 12 Teile Anisidin $C_6H_4<^{NH_2}_{O.CH_3}$ in 20 Teilen
eilen 30 prozentiger Salzsäure löst und mit einer konzentrierten
g von 7 Teilen Natriumnitrit zwischen 0 und 10° diazotiert.
wird mit 50 Teilen 25 prozentiger alkoholischer schwefliger
und dazu eine konzentrierte wässerige Lösung von 2,5 Teilen
ügt. In die auf 30° erwärmte Mischung trägt man dann
triumbisulfitlösung, enthaltend 14 Teile Bisulfit, unter Um-
die Temperatur läſst man während dieser Zeit nicht unter 30°
n die Anisolsulfinsäure $C_6H_4<^{SO_2H}_{O.CH_3}$ in der für die Benzol-
ebenen Weise abscheidet. (Bemerkt sei, daſs man bei dieser
der 2,5 Teile Kupfervitriol auch die aus ihnen gewinnbare
ydul verwenden kann.)

b) Ammoniumsulfit.

iumsulfit ist zur Gewinnung von Sulfosäuren besonders von
ohlen worden, weil es ihm zufolge die Gewinnung namentlich
slichen aliphatischen Sulfosäuren fast ohne Verlust gestattet.
te[2] ist der Ersatz des Ammoniumsulfits durch schwefligsaure
Basen, wie schwefligsaures Anilin, Chinolin u. s. w. angeregt

res Ammon wird man sich nach MUSPRATT[3] durch Einleiten
wefligsaurem Gas und überschüssigem Ammoniak in absoluten
n. Die Flüssigkeit erfüllt sich bald mit Krystallen des neu-
$H_4)_2SO_3 + H_2O$.
lung z. B. der Äthylsulfosäure kocht man nach HEMILIAN
it einer Lösung von 20 g krystallisiertem Ammoniumsulfit
r 6 Stunden am Rückfluſskühler, worauf alles Halogenür
ann wird mit Wasser verdünnt und mit überschüssigem Blei-
rflüchtigung allen Ammoniaks weiter gekocht. Das hierauf
Jodblei befindliche äthylsulfosaure Blei wird mit Schwefel-
zt, und durch Sättigen der erhaltenen Lösung der freien
ariumkarbonat und Abdampfen werden nunmehr 22 g äthyl-
m statt der theoretischen 24 g erhalten.

statierte bereits im Jahre 1850, daſs schwefligsaures Ammon
nter Bildung von Sulfosäuren reagieren kann. SMIT[5] erhitzte
und 170 g Ammonsulfit nach Zusatz von 1 Liter absolutem
Stunden im Wasserbade. Um sein Gemisch alkalisch zu
r Ammoniumkarbonat zu, welches sich beim Sieden allmählich
ystallinisch im Kühler niederschlug, der dadurch öfters ver-
Nach beendigter Reaktion filtrierte er vom ausgeschiedenen
, und beim Erkalten des Alkohols schossen Krystalle von
mmon $C_6H_4<^{NH_2}_{SO_3.NH_4}$ an.

146. — [2] *D. R.-P.* 54390. — [3] *Ann.* 100. 269.
1. — [5] *B.* 8. 1443.

c) Neutrales Natriumsulfit.

Auch die Verwendung von neutralem Natriumsulfit vermag unter den verschiedensten Bedingungen zu Sulfosäuren zu führen. Etwaige im Ausgangsmaterial enthaltene Nitrogruppen bleiben auch hierbei teils unverändert, teils werden sie reduziert, drittens werden sie manchmal durch Hydroxyl ersetzt, und viertens werden gerade sie eliminiert und durch die Sulfogruppe ersetzt, während neben ihnen vorhandene Chloratome, die man für leichter austauschbar erachten möchte, oftmals diese Prozesse überdauern.

Zur Gewinnung von Sulfosäuren der aliphatischen Reihe hat es MAYER[1] so benutzt, daſs er 2 Teile krystallisiertes Natriumsulfit, das im gleichen Gewicht Wasser möglichst vollkommen gelöst ist, in Druckflaschen füllte und 1 Teil äthylschwefelsaures Natrium zugab. Nach 4stündigem Erhitzen auf 100—120° wird der wieder erkaltete Inhalt in eine Schale entleert, in der die Hauptmenge des entstandenen Glaubersalzes auskrystallisiert. Das Filtrat von diesem wird zur Trockne gedampft und mit viel 96prozentigem Alkohol ausgekocht, in den das äthylsulfosaure Natrium übergeht. Doch sind nach weiteren Angaben[2]

$$\underset{\text{Äthylschwefelsaures Natrium}}{C_2H_5—SO_4Na} + Na_2SO_3 = \underset{\text{Äthylsulfosaures Natrium}}{C_2H_5—SO_3Na} + Na_2SO_4$$

entgegen der Meinung MAYERS Einschluſsröhren nicht nötig, sondern man erhitzt z. B. 200 Teile methylschwefelsaures Natrium mit 300 Teilen Natriumsulfit und 450 Teilen Wasser 5 Stunden am Rückfluſskühler, worauf auch hier beim Erkalten das gebildete Glaubersalz gröſstenteils auskrystallisiert, und wie voranstehend weiter verfahren wird. Beim äthylschwefelsauren Natrium soll auf 110—120°, beim amylschwefelsauren auf 120—130° erhitzt werden.

LAUBENHEIMER[3] fand, daſs Dinitrochlorbenzol bei mehrtägigem Kochen mit einer wässerigen Lösung von überschüssigem schwefligsauren Natrium am Rückfluſskühler das Natriumsalz einer Nitrochlorbenzolsulfosäure nebst Natriumnitrit liefert.

$$C_6H_3Cl(NO_2)_2 + SO_3Na_2 = C_6H_3Cl(NO_2)(SO_3Na) + NaNO_2.$$

Schon PIRIA[4] hat auch gezeigt, daſs α-Nitronaphtalin bei der Behandlung mit Ammoniumsulfit in seiner Nitrogruppe reduziert wird, während gleichzeitig eine Sulfogruppe in das Naphtylamin eintritt, ähnlich verhält sich hierbei das Dinitronaphtalin,[5] während Dinitroanthrachinon[6] nur reduziert wird. NIETZKI[7] fand aber weiter, daſs m-Dinitrobenzol und seine Analogen sich wiederum der PIRIAschen Beobachtung entsprechend verhalten, und so liefert dasselbe nach diesem Verfahren

---

[1] *B.* 23. 909. — [2] *D. R.-P.* 55007. — [3] *B.* 15. 597. — [4] *Ann.* 78. 31.
[5] *D. R.-P.* 79577. — [6] *D. R.-P.* 78772.
[7] *D. R.-P.* 86097 und *B.* 29. 2448.

$$\left\langle\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right. + 3 H_2SO_3 = C_6H_3\begin{matrix}NO_2\\NH_2\\SO_3H\end{matrix} + 2 H_2SO_4$$

ɜ des m-Nitranilins.

ion sich am leichtesten bei Anwendung neutraler Alkali-
ird in einem mit Rührer versehenen Kessel eine Lösung,
les Natriumsulfit in 20—25 Litern Wasser enthält, erwärmt
ım Rühren 1,68 kg m-Dinitrobenzol in kleinen Portionen
l das Dinitrobenzol schmilzt, beginnt eine lebhafte Reaktion,
n weiteres Erhitzen überflüssig macht. Nach einiger Zeit
. einer klaren Flüssigkeit gelöst, welche auf Zusatz von
.ure zur heifsen Lösung die neue Säure in gelblichen
Die Reaktion verläuft bei Verwendung von Dinitrotoluol
den Stellungen 1, 2, 4 weniger leicht und glatt. Siehe auch
.triumbisulfit die Mitteilungen WALTERS über die Reduktion
ıuren.

ı im Abschnitt „Trennung isomerer Verbindungen", dafs
Trennung von o- und p-Chlorbenzaldehyd mittels Sulfonierens
ım unter geeigneten Bedingungen nur die Orthoverbindüng
Nitriert man das Gemisch von o- und p-Chlorbenzaldehyd,
annung auch mittels neutralen Sulfits erfolgen. Die Arbeit
ın folgender Art. 1 Teil technischer Monochlorbenzaldehyd,[1]
58 % o-Chlorbenzaldehyd und 42 % p-Chlorbenzaldehyd
in 5 Teilen Schwefelsäure von 66° B. gelöst, und unter Kühlen
7,5 Teilen Salpeterschwefelsäure von 53,6 % HNO_3-Gehalt
, wobei die Temperatur 5° nicht übersteigen soll. Man läfst
ıige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, giefst die
in Eiswasser, filtriert ab, schmilzt den aus m-Nitro-o-chlor-
l unverändertem p-Chlorbenzaldehyd bestehenden Rückstand,
rerlässige direkte Trennung nicht bekannt ist, denn beide sind
fen flüchtig, wenn auch der p-Chlorbenzaldehyd leichter flüchtig
ınig Soda enthaltendem Wasser um, und verkocht ihn hierauf
Natriumbisulfitlösung von 35 %, welche vorher mit Soda-
ıutralisiert ist, eine Stunde lang am Rückflufskühler. Hierauf
ɔ-Chlorbenzaldehyd mit Wasserdampf ab, wobei man ihn direkt
er Form erhält. Die rückständige gelbe Lösung des m-nitro-
ılfosauren Natriums

$$C_6H_3(CHO)(Cl)(NO_2) + Na_2SO_3 = C_6H_3(COH)(SO_3Na)(NO_2) + NaCl$$

Eindampfen eine teilweise Zersetzung. Sie wird daher zweck-
oder nach ihrer Überführung in m-Amido- oder m-Oxybenz-
re zur Farbstoffdarstellung verwendet.

nn, während o-Chlorbenzaldehyd[3] erst bei höherer Temperatur
ılossenen Apparaten mit Natriumsulfit in Reaktion tritt,

102745. — [2] *D. R.-P.* 94504. — [3] *D. R.-P.* 88952.

m-Chlornitrobenzaldehyd ($C_6H_3.CHO.Cl.NO_2$ = 1,2,5) in kürzester Zeit schon beim Kochen mit einer wässerigen Natriumsulfitlösung in offenen Gefäſsen in die m-Nitrobenzaldehydsulfosäure[1] übergeführt werden. Man neutralisiert hierzu 20 kg 40prozentige Natriumbisulfitlösung mit Soda, und erhitzt darauf mit 10 kg m-Nitro-o-chlorbenzaldehyd so lange, d. h. ca. 10 bis 20 Minuten zum Kochen, bis aller Aldehyd in Lösung gegangen ist, worauf die entstandene gelbe Lösung des m-Nitro-o-sulfobenzaldehyds also am besten direkt weiter verarbeitet wird.

Im Anschluſs hieran sei mitgeteilt, daſs, wenn man 70 kg 40prozentige Natriumbisulfitlösung mit 100 Litern Wasser verdünnt, hierauf mit Natronlauge genau neutralisiert, und mit 100 kg o-p-Dichlorbenzaldehyd[2] in einem Druckkessel 9—10 Stunden auf 190—200° erhitzt, man nach dem Öffnen des Autoklaven eine Lösung des Natriumsalzes der Benzaldehyd-o-p-disulfosäure erhält. Diese wird

$$C_6H_3(CHO)Cl_2 + 2\,Na_2SO_3 = C_6H_3(CHO)(SO_3Na)_2 + 2\,NaCl$$

mit 10 kg Schwefelsäure versetzt, und bis zum Entfernen der überschüssigen schwefligen Säure gekocht, worauf die Disulfosäure sich aus der Lösung abscheidet.

Während hier also beide Chloratome gegen die Sulfogruppe ausgetauscht werden, ist das nun beim o-m-Dichlorbenzaldehyd[3] nicht der Fall, sondern man kommt von ihm

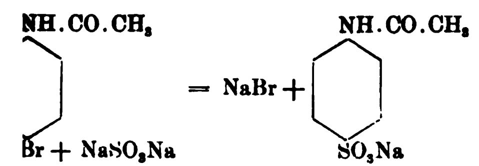
$$C_6H_3(CHO)Cl_2 \quad \text{zur} \quad C_6H_3(CHO)(SO_3H)Cl$$

Chlorbenzaldehydsulfosäure, indem nur das orthoständige Chloratom in Reaktion tritt.

Einen Teil dieser Benzaldehydsulfosäuren[4] kann man auch durch direktes Sulfonieren gewinnen, aber die vorangehenden Methoden sind weit bequemer, und bei der auſserordentlichen Verwendbarkeit des Benzaldehyds für Synthesen, bieten diese Abkömmlinge ein bedeutendes Interesse, da sie das Hinübernehmen von Sulfogruppen in die neuen Körper bei Kondensationen aller Art ermöglichen.

Auch in der Parastellung zur acetylierten Amidogruppe befindliches Brom wird bei höherer Temperatur durch neutrale oder saure schwefligsaure Salze gegen die Sulfogruppe ausgetauscht. Denn wenn man 53,5 kg Parabromacetanilid (oder die entsprechende Menge p-Chloracetanilid) mit 250 Litern Wasser und 63 kg neutralem Natriumsulfit mehrere Stunden im Autoklav auf 160 bis 200° erhitzt, so bildet sich nach der Gleichung

[1] *D. R.-P.* 94504. — [2] *D. R.-P.* 98321. — [3] *D. P.-R.* 91818.
[4] *D. R.-P.* 91815.



Natrium. Man dampft den Inhalt des Druckgefäßes
ıtzieht dem Rückstand das Bromnatrium durch ein- bis
ın mit Alkohol, worauf reines acetanilidsulfosaures Natrium

ılfosäure war noch technisch unzugänglich gewesen, und
ɔdukt bezw. Amidoprodukt $C_6H_3 \begin{cases} SO_3H\ (1) \\ NH_2\ (3) \\ SO_3H\ (4) \end{cases}$, als man schon
$C_6H_3 \begin{cases} NH_2\ (1) \\ SO_3H\ (2) \\ SO_3H\ (4) \end{cases}$[1] und $C_6H_3 \begin{cases} SO_3H\ (2) \\ SO_3H\ (4) \\ NH_2\ (5) \end{cases}$[2] längere Zeit kannte.
ınisch noch fehlenden Säure kam man dann durch Ein-
ıuf p-chlor-m-nitrobenzolsulfosaures Natrium. 26 kg des
en dazu in 50 Litern Wasser gelöst, mit 30 kg krystalli-
t versetzt und 1—2 Stunden unter Rückfluß gekocht.
det sich bereits

$$C_6H_3(SO_3Na)(NO_2)Cl + Na_2SO_3 = C_6H_3(SO_3Na)(NO_2)(SO_3Na) + NaCl$$

· Nitrobenzoldisulfosäure aus, dessen Menge man durch
ıen kann. Das Salz läßt sich gut aus verdünntem Alkohol
eine Reduktion mit Essigsäure und Eisenpulver lernten
kennen.

.le Sulfit durch doppelte Umsetzung zur Einführung des
Seitenketten dienen kann, zeigen uns folgende Verfahren.
ω-Chloracetanilid[4] mit 1 Mol. Natriumsulfit in wässeriger
. Das in Wasser sehr schwer lösliche ω-Chloracetanilid
ich rasch auf, und wenn dies vollständig eingetreten ist,
iltriert. Aus dem Filtrat krystallisiert beim Erkalten das
.cetanilidsulfosäure aus.

$$\ldots{}_2Cl + NaSO_3Na = NaCl + C_6H_5.NH{-}CO.CH_2{-}SO_3Na.$$

oder Bromkoffein[5] mit wässeriger neutraler Natriumsulfit-
:ühler oder im Autoklaven erhitzt, so bildet sich koffein-
als ein in Wasser leicht, in Alkohol unlösliches Pulver.

rbindungen vermögen direkt neutrales Sulfit zu addieren
Sulfosäuren überzugehen.

ınd 198. 17. — [2] *Ann.* 188. 167. — [3] *D. R.-P.* 77192.
— [5] *D. R.-P.* 74045.

Wie VALET[1] mitteilt, hat STRECKER zuerst die Beobachtung gemacht, daſs sich die Zimtsäure beim Erwärmen mit einer Lösung von neutralen schwefligsauren Alkalien mit ihnen zu einer Verbindung vereinigt, in welcher weder Zimtsäure noch schweflige Säure direkt nachweisbar sind. Er übertrug ihm die Untersuchung der entstehenden Produkte. Dazu wurde reine Zimtsäure (1 Mol.) mit einer Lösung von 1 Mol. neutralem schwefligsaurem Kalium und der zehnfachen Menge Wasser ungefähr 12 Stunden lang am Rückfluſskühler gekocht. Die Zimmtsäure hatte sich rasch gelöst, und nach der angegebenen Zeitdauer krystallisierte die Lösung nicht mehr. Jedoch fiel jetzt auf Essigsäurezusatz bald ein reichlicher krystallinischer Niederschlag, der sich als das Kaliumsalz der Phenylsulfopropionsäure erwies.

$$C_6H_5-CH=CH-COOH + K_2SO_3 = C_6H_5-CH_2-CH{<}\begin{matrix}SO_3K\\COOK\end{matrix}.$$

Als MESSEL[2] 23 g Maleinsäure mit 110 ccm einer Lösung von neutralem schwefligsaurem Kalium (aus 100 g K_2CO_3 und 400 ccm Wasser durch Einleiten von SO_2 bereitet) mehrere Stunden lang in einer Retorte am Rückfluſskühler kochte, schieden sich beim Erkalten Krystalle von saurem sulfobernsteinsaurem Kalium aus

$$\begin{matrix}CH-COOH\\ \| \\ CH-COOH\end{matrix} + K_2SO_3 = \begin{matrix}CH_2-COOH\\ | \\ CH{<}\begin{matrix}COOK\\SO_3K\end{matrix}\end{matrix}.$$

d) Saures Natriumsulfit.

Saures Natriumsulfit liefert sowohl eigentliche Sulfosäure als auch Additionsprodukte an Aldehyde und Ketone, die zumeist wieder leicht spaltbar sind. Den Verlauf beider Arten von Reaktionen wollen wir hier erörtern.

Das saure Natriumsulfit vermag ganz wie die freie schweflige Säure manche Hydrole in Sulfosäuren (siehe Seite 1108) überzuführen. Kocht man z. B. 20 g Tetramethyldiamidobenzhydrol[3] mit etwa 150 g ca. 30 prozentiger Bisulfitlösung so lange am Rückfluſskühler, bis Auflösung erfolgt ist, so hat sich folgende Umsetzung vollzogen.

$$SO_2{<}\begin{matrix}H\\ONa\end{matrix} + \begin{matrix}OH\\H\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}C_6H_4.N.(CH_3)_2\\C_6H_4.N.(CH_3)_2\end{matrix} = H_2O + \begin{matrix}H\\NaO_3S\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}C_6H_4.N.(CH_3)_2\\C_6H_4.N.(CH_3)_2\end{matrix}.$$

Dabei ist zu beachten, daſs bei dieser Umsetzung das Natriumsalz einer Sulfosäure aus der aliphatischen Reihe entsteht, indem die Sulfogruppe am Methankohlenstoffatom sitzt. Seine noch heiſse Lösung wird mit Kochsalz gesättigt, und das beim Erkalten auskrystallisierende Salz, das tetramethyldiamidodiphenylmethansulfosaure Natrium durch Absaugen gewonnen.

Daſs konzentrierte und verdünnte Lösungen von Sulfiten nicht immer zum gleichen Produkt führen, wenn im Ausgangsmaterial Halogen vorhanden ist, zumal wenn sie bald neutral bald sauer zur Verwendung kommen, hat STENHOUSE beim Bromanil konstatiert, und haben GRAEBE und WELTNER[4]

---

[1] *Ann.* 154. 63 (1870). — [2] *Ann.* 157. 15. — [3] *D. R.-P.* 67434.
[4] *Ann.* 263. 38.

ėstgestellt. Konzentrierte Lösungen von Kaliumsulfit liefern thiochronsaures Kalium

$$5K_2SO_3 + H_2O = C_6.OH(SO_4K)(SO_3K)_4.4KCl + KOH.$$

verdünnte Lösungen von Bisulfit an, so entsteht das Salz :hinondisulfosäure. 1 g Bromanil wurde in 40 ccm einer ,8 g Kaliumsulfit enthielt, eingetragen, und schwach erwärmt; › Temperatur gesteigert, bis alles Bromanil gelöst war, worauf ndampfen dibromhydrochinondisulfosaures Kalium ausschied.

$$3KHSO_3 + H_2O = C_6Br_2(OH_2)(SO_3K) + HKSO_4 + 2HCl.$$

:angehenden (Seite 1113) wissen wir, dafs PIRIA [1] schon fand, linderivate durch schwefligsaures Alkali in Amidosulfosäuren n, und dafs NIETZKI [2] zeigte, wie in der Benzolreihe entommt, indem Dinitrokohlenwasserstoffe so in Nitroamidosulfoar sind. Aber p-Nitrotuol z. B. verhält sich anders und giebt e nur Toluidin und keine Sulfosäure. Doch fand später trotz dieser Beobachtung p-Nitrobenzoesäure eine Sulfosäure ann die besetzte p-Stelle den Grund der Nichtsulfonierbarkeit Veiter liefse sich denken, dafs die Schwerlöslichkeit des p-Nitroe spiele. Doch kann es dieses ebenfalls nicht sein, da die Nitrototuol-p-sulfosäure, bei der zudem die Parastelle gegenıppe frei ist, gleichfalls keine Toluidindisulfosäure giebt, sondern aftem Reaktionsverlauf zur Monosulfosäure reduziert wird. speziell die Nitrokarbonsäuren besonders leicht in Amidoı überzuführen. Giebt man festes oder flüssiges Natrium- :onzentrierten heifsen Lösung des Salzes einer Nitrokarbonine heftige Reaktion ein, deren Resultat auch hier die Reogruppe ist, aber unter gleichzeitigem Eintritt von ein oder . Diese Einwirkung findet in dem angegebenen Sinne selbst ung statt, wenn z. B. die sodaalkalische Lösung von m-nitrorium mit einer ebenfalls durch Soda alkalisch gemachten iumsulfit versetzt und einige Zeit für sich und nachträglich säure gekocht wird. Selbst wenn hierbei kein Sulfitüberschufs , so dafs nicht etwa an eine erst nachträgliche Reduktionsschen mit Säure zu denken ist, erhält man Mono- und auch von letzteren entstehen in ursprünglich alkalischer Lösung raler oder saurer Lösung.

:t etwa derart, dafs man 25 Teile m-nitrobenzoesaures Natrium sser kochend löst, und so langsam mit 40 Teilen Natrium- ı 30 % SO_2-Gehalt versetzt, dafs die Flüssigkeit nicht zum ommt, aber auch bei abgestelltem Dampf im Kochen bleibt. Hauptreaktion wird sechs Stunden weiter erhitzt, worauf le Wasser und ebensoviel Salzsäure zugefügt werden. Ist die fortgekocht, so wird die erkaltete Masse filtriert und geprefst. erhält man die m-Amidobenzoemonosulfosäure, während eine

ı (1851). — [2] *B.* 29. 2448. — [3] *D. R.-P.* 109487.

geringe Menge derselben und die gebildete Disulfosäure in die Abfallaugen gehen. Will man letztere darstellen, so werden 25 Teile m-nitrobenzoesaures Natrium in 250 Teilen Wasser gelöst und erhitzt. Während des Kochens läſst man eine mit Soda alkalisch gemachte Lösung von 50 Teilen Natriumbisulfit in 150 Teilen Wasser einlaufen und erhält 12 Stunden im Kochen, so daſs sich das Flüssigkeitsvolumen auf die Hälfte reduziert. Man versetzt nun mit 65 Teilen Salzsäure, kocht die schweflige Säure weg, läſst erkalten, filtriert etwas Monosulfosäure ab und verwendet das Filtrat direkt zur Herstellung von Azofarbstoffen, da sich die Disulfosäure nicht abscheiden, auch nicht von den in der Lösung befindlichen Salzen trennen läſst.

Kocht man, wie weiter gefunden wurde, 100 Teile o- oder p-Nitrosalicylsäure[1] mit 100 Teilen Natriumbisulfit, bis die gelbe Farbe verschwunden ist, so hat man auch hier in der Lösung die erwartete Amidosulfosalicylsäure. Zu ihrer Abscheidung säuert man mit Salzsäure an, kocht auch hier die schweflige Säure fort, worauf sie beim Abkühlen sich ausscheidet.

Läſst man Bisulfitlösungen auf $\alpha_1\,\alpha_4$-Dinitronaphtalinlösungen wirken, so werden nicht nur die beiden Nitrogruppen reduziert, sondern zugleich treten drei Sulforeste ins Molekül und man bekommt eine Naphtylendiamintrisulfosäure.[1]

$$\begin{matrix} O_2N \\ O_2N \end{matrix}\!\!>\!C_{10}H_6 + 6\,H_2SO_3 = \begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}\!\!>\!C_{10}H_3\!\begin{matrix} \diagup SO_3H \\ -SO_3H \\ \diagdown SO_3H \end{matrix} + 3\,H_2SO_4 + H_2O.$$

Geht man aber von der $\alpha_1\,\alpha_4$-Dinitronaphtalin-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure aus, so erhält man glatt die $\alpha_1\,\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\,\beta_3$-disulfosäure.[3] Hier wird somit eine Nitrogruppe reduziert, eine zweite gleichzeitig durch Hydroxyl ersetzt. Dazu erhitzt man 200 kg Natriumsalz der Dinitronaphtalindisulfosäure in einem verbleiten Druckkessel mit 400 Litern Wasser und 1100 kg 40prozentiger Natriumbisulfitlösung unter Rühren auf 100—150°, bis in einer herausgenommenen Probe keine Zunahme von Amidonaphtoldisulfosäure mehr zu konstatieren ist. Die Masse wird hierauf in ca. 1000 Liter Wasser eingetragen, schwach alkalisch gemacht, und nach der Filtration mit einer Mineralsäure angesäuert, worauf sich die neue Säure in Krystallen ihres sauren Natriumsalzes abscheidet. Arbeitet man in offenen Gefäſsen, so tritt nach längerem Erhitzen auf 90—100° ebenfalls völlige Lösung ein, worauf Salzsäure das gleiche Salz ausfällt. Arbeitet man statt mit saurem, mit neutralem Natriumsulfit, wobei man längere Zeit am Rückfluſskühler kochen muſs, so tritt ebenfalls unter starker Ammoniakentwickelung bald völlige Lösung ein, worauf nach beendigter Gasentwickelung Salzsäurezusatz wiederum das gleiche Salz liefert.

Auch in der Anthracenreihe kann man mittels Bisulfits zu Sulfosäuren kommen. So liefert Diamidoanthrachinon durch Zusammenschmelzen bei 150 bis 160° mit der drei- bis vierfachen Menge Oxalsäure ein Oxalat, daſs durch Nitrieren (siehe Seite 1088) in konzentrierter Schwefelsäure das acylierte Dinitrodiamidoanthrachinon giebt. Kochen mit Sodalösung liefert bereits das freie Dinitroprodukt. Dieses läſst sich dann folgender Weise in Tetramidoanthrachinonsulfosäuren[4] überführen. Ein Teil von ihm wird mit vier bis fünf Teilen Natriumbisulfitlösung am Rückfluſskühler gekocht, bis in einer filtrierten Probe kein Dinitroderivat mehr nachweisbar ist, durch Versetzen der Lösung

---

[1] D. R.-P. 123115. — [2] D. R.-P. 79577. — [3] D. R.-P. 118944.
[4] D. R.-P. 126804.

er Mineralsäure wird das entstandene Gemisch isomerer
hinonsulfosäuren abgeschieden, die leicht in Pyridin und Anilin

festes Bisulfit verwendbar ist, ersehen wir daraus, dafs
ur Trinitrobenzolsulfosäure in Form ihres Natriumsalzes kam,
iolische Pikrylchloridlösung mit einem Überschufs von festem
ulfit, das durch fast völliges Eindampfen einer mit schwefliger
en Sodalösung auf dem Wasserbade erhalten war

NO_2, Cl, NO_2, N ... $+ Na_2SO_3 =$ NO_2, SO_3Na, O_2N, NO_2 $+ NaCl$

Kochen erhitzte.

Darstellung einer leicht löslichen Sulfosäure des Anthragallols

OH, OH, OH

iicht gelungen. Man kam zuerst mittels Bisulfits[2] zu ihr,
er 10prozentigen Paste des aus *β*-Amidoalizarin durch Ein-
n bei Gegenwart von Wasser entstehenden Bromanthragallols[3]
itlauge von 40° B. einige Zeit zum Kochen erhitzt wurden,
eil in Lösung gegangen war. Durch Abfiltrieren trennte man
m Bromid. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten ein
salzes der Sulfosäure krystallinisch ab, der Rest kann durch
isoliert werden, und Umkrystallisieren aus Wasser liefert
olsulfosaures Natrium.
eaktion, mittels gleichzeitiger Einwirkung von Formaldehyd
Methylsulfosäuren der Benzolreihe zu kommen, ist auf die
bertragbar. Man erhält nämlich, wenn man Phenole[4] mit
l Bisulfit zusammenbringt, die Methylsulfosäuren der betreffen-
. Anschlufs daran wurde also weiter gefunden, dafs sich die
ne und ihre Derivate z. B. die Amidooxyanthrachinone und
entsprechend verhalten, indem hier der Methylsulfosäurerest
pe eintritt. So bildet sich aus dem 1,5-Diamidoanthrachinon[5]
on folgender Konstitution, wenn man

CO $NH—CH_2.SO_3H$

$HO_3S.H_2C—HN$ CO

82. 117. — [2] *D. R.-P.* 125575.
res darüber im *D. R-P.* 126015. — [4] *D. R.-P.* 87335.
2115.

100 kg einer 10prozentigen Paste von 1,5-Diamidoanthrachinon mit 300 Litern Wasser, 10 kg 40prozentige Formaldehydlösung, 20 Liter 40prozentige Natriumbisulfitlösung und 40 Liter rauchende Salzsäure von 33 % Gehalt unter gutem Umrühren auf ca. 50—60° so lange erwärmt, bis alles oder fast alles Diamidoanthrachinon mit roter Farbe in Lösung gegangen, was nach verhältnismäfsig kurzer Zeit der Fall ist, worauf man aus dem Filtrat die neue Verbindung mit Kochsalz oder Chlorkalium aussalzt. Genau wie 1,5-Diamidoanthrachinon verhalten sich auch seine Isomeren, das 1,8- und das 1,7-Derivat.

Nach SPIEGEL[1] zeigen viele Azofarbstoffe die Eigenschaft, sich mit Bisulfiten zu Sulfosäuren zu vereinigen. Azobenzol selbst wurde von ihm mit einem beträchtlichen Überschufs von Ammonbisulfit und Alkohol in einer Druckflasche auf dem Wasserbade erwärmt. Anfangs geht alles in Lösung, schliefslich erstarrt aber das Ganze durch abgeschiedene Krystalle, die sich als das Ammonsalz einer Monosulfaminsäure des Benzidins erweisen.

$$NH_2.C_6H_4.C_6H_4N<^{H}_{SO_3H}.$$

Die Reaktion bleibt also in diesem Falle nicht bei der Addition stehen, sondern bewirkt auch noch eine Umlagerung analog derjenigen, zu welcher das Azobenzol, bezw. Hydrabenzol an sich neigen.

(Verhalten von Aldehyden und Ketonen.)

Wir kommen nun zur Eigenschaft der Aldehyde und Ketone, durch Addition von Natriumbisulfit Oxysulfosäuren zu liefern, die allerdings meist so leicht zersetzlich sind, dafs man diese krystallisierenden Verbindungen häufig nur zur Reinigung des Ausgangsmaterials verwendet, zu welchem Zwecke sie aber auch, wenn sie nicht krystallisieren, (siehe Seite 1124) dienen können. BERTAGNINI[2] hat diese Reaktion der Aldehyde aufgefunden,

$$CH_3-CHO + HNaSO_3 = CH_3-CH<^{OH}_{SO_3Na},$$

und die gleiche Eigenschaft der Ketone konstatierte LIMPRICHT[3]

$$^{CH_3}_{CH_3}>CO + HNaSO_3 = ^{CH_3}_{CH_3}>C<^{OH}_{SO_3Na}.$$

Bemerkt sei, dafs aber hochmolekulare Ketone eine derartige Doppelverbindung öfters nicht geben.

Diese Reinigungsmethode namentlich von Aldehyden ist für viele von diesen lange Zeit die einzig anwendbare geblieben, wenn es sich um irgendwie gröfsere Mengen derselben handelte, siehe aber eine neuere Methode Seite 792. Sie ist auch bei recht komplizierten Aldehyden verwendbar, bei denen andererseits auch verhältnismäfsig feste Bindung eintritt. Als z. B. WOLFFENSTEIN[4] salzsauren α-Propylamidovaleraldehyd (1 g) mit der molekularen Menge Natriumbisulfit (1,8 g 40prozentige Lösung) versetzte, trat eine ölige Abscheidung ein. Nach mehrstündigem Stehenlassen verwandelte sie sich

[1] *B.* 18. 1481. — [2] *Ann.* 85. 271. — [3] *Ann.* 93. 238.
[4] *B.* 28. 1463.

n. Ausbeute: 0,8 g, Die mit Wasser gut ausgewaschenen
a kein Chlor und keine schweflige Säure mehr, sie reagierten
a im stande, Kohlensäure auszutreiben.
len TIEMANN und SEMMLER[1] mit, daſs die leicht erhältliche
lisierende Doppelverbindung des Citrals mit Natriumbisulfit ein
halten zeigt. Sie geht unter Erwärmen wieder in Lösung,
einige Zeit bei nicht allzu niedriger Temperatur mit der
welcher sie sich abgeschieden hat, in Berührung läſst. Es
ein Natriumsalz einer Sulfosäure, aus welchem Citral durch
und Hydrate der Alkalimetalle nicht mehr abzuscheiden ist.
reagieren Ketone oder Aldehyde, welche die Karbonylgruppe
ltgebundenen Kohlenstoffatom verknüpft enthalten, mit Natrium-
ner in dieser Weise. Auf einen entsprechenden Fall hat
sam gemacht.
auch die Ausscheidung der Doppelverbindung von den
igen ab. So konnten BECKMANN und PLEISSNER[3] keine
g beim Pulegon erhalten. BAEYER[4] kam aber zu ihr, als
Pulegii mit 200 ccm Bisulfitlösung und 50—60 ccm Alkohol
n. Nach 10 Tagen war das Ganze zu einem Krystallkuchen

rhielt durch Sättigen einer Lösung von 1 Teil Methyläthyl-
eilen Wasser mit SO_2, welche Lösung er im Einschluſsrohr
, also sogar mittels freier schwefliger Säure, eine Sulfosäure
$C_6H_{12}O(SO_3H)$. Nach ihm vereinigen sich speziell ungesättigte
eicht mit Natriumbisulfit zu Sulfosäuren.
ER[6] löst sich Mesityloxyd bei längerem Stehen mit einer kon-
ng von Natriumbisulfit auf und geht in das Salz einer Isopro-
ure über

$$\text{H—CO—CH}_3 + \text{HNaSO}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{—C(NaSO}_3\text{)—CH}_2\text{—CO—CH}_3,$$

$H_{14}O$ löst seine beiden doppelten Verbindungen und geht in
$+ 2^1/_2 H_2O$ über.

$$\begin{matrix} >\text{C}=\text{CH} \\ >\text{C}=\text{CH} \end{matrix} \Big\rangle \text{CO} + 2.\text{HNaSO}_3 = \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH—CH(SO}_3\text{Na)} \Big\rangle \text{CO} \Big\langle \text{CH(SO}_3\text{Na)—CH} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$$

nan 1 Molekül o-Nitrophenylmilchsäureketon[7] mit 1 Molekül
so findet bei 50—55° fast augenblicklich Lösung statt, während
Temperatur das gelöste Keton sich emulsionsartig wieder ab-
klare Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Paste von kleinen
e letzteren sind in dieser Form, sowie auch nach dem Trocknen
er leicht löslich.

0. — [2] *Ann.* 275. 377. — [3] *Ann.* 262. 1. — [4] *B.* 28. 652.
661. — [6] *B.* 16. 1727. — [7] *D. R.-P.* 73377.

Zur Reinigung des Diketohexamethylens verfuhr FEIST[1] so, daſs er die wässerige, noch unreine Lösung desselben mit Natriumbisulfit schüttelte, mit dem sich das Diketon in der Lösung vereinigt. Doch bleibt diese Doppelverbindung gelöst. Zur Beseitigung von Verunreinigungen wurde die Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, und nun die Bisulfitdoppelverbindung wieder in ihre Bestandteile zerlegt.

Für gewöhnlich erfolgt die Wiedergewinnung von Aldehyden oder Ketonen aus den Doppelverbindungen so, daſs man sie durch Kochen mit Lösungen von neutralem oder saurem Natriumkarbonat zerlegt. Aber zur Gewinnung des oben erwähnten Pulegons z. B. wendet man am besten Kalilauge an, weil Soda zu langsam wirkt, zieht mit Äther aus und destilliert den Rückstand im Vakuum. Auch HERZIG[2] konnte aus der Doppelverbindung des Tiglinaldehyds den Aldehyd nicht durch Natriumkarbonat, sondern erst durch Barythydrat gewinnen. FEIST hinwiederum spaltete die Doppelverbindung des Diketohexamethylens durch längeres Kochen mit Schwefelsäure am Rückfluſskühler, worauf er die Lösung genau mit Soda neutralisierte unter Vermeidung jeden Überschusses, der sofort Braunfärbung veranlaſst. Durch Ausfrieren und Abfiltrieren wird der gröſste Teil des Natriumsulfats entfernt, worauf man die Flüssigkeit mit Ammonsulfat sättigt und 8—10 mal mit Chloroform extrahiert. Dieses hinterläſst einen Rückstand, aus dem allmählich das Diketohexamethylen auskrystallisiert.

Äthionsäureanhydrid und -chlorhydrin.

Für Sulfonierungszwecke sind auch das Äthionsäureanhydrid und Äthionsäurechlorhydrin[3] empfohlen worden. Insbesondere sollen Sulfosäuren der Rosanilinfarbstoffe so erhalten werden, daſs man sie mit 3—4 Teilen der genannten Verbindungen bis zur vollständigen Alkalilöslichkeit einige Zeit auf 100° erhitzt. Man erhält Äthionsäureanhydrid durch Vereinigen von Schwefelsäureanhydrid mit Äthylen $C_2H_4S_2O_6$, und Äthionsäurechlorhydrin bekommt man nach PURGOLD,[4] wenn man bei 0° auf Schwefelsäureanhydrid Chloräthyl leitet. Hierbei verflüssigt sich ersteres nach und nach. Nach dem Erhitzen auf 100° schüttet man die Flüssigkeit tropfenweise in Wasser von 0°, wobei sich ein schweres Öl abscheidet, welches mit wasserfreiem Kupfersulfat[5] getrocknet wird. Ausbeute 600 g aus 2000 g SO_3. Dies Öl wird im Vakuum rektifiziert und liefert das im luftverdünnten Raume bei 80—82° siedende $C_2H_4{<}{}^{SO_2Cl}_{SO_4H}$ in reinem Zustande.

Im Vorangehenden finden wir Näheres über folgende Sulfosäuren:

Acetanilidsulfosäure S. 1117.
Äthylbenzolsulfosäure S. 1082.
Äthylsulfosäure S. 1113. 1114.
Alizarin S. 1094.
Amidoalizarinsulfosäure S. 1089.
Amidobenzoesulfosäure aus Nitrobenzoesäure S. 1120.
Amidobenzoedisulfosäure aus Nitrobenzoesäure S. 1119.
Amidonaphtoldisulfosäure S. 1101.
Amidonaphtolsulfosäure S. 1094.
Amidophenoldisulfosäure aus Nitrosophenol S. 1120.
Amidophenolsulfosäure S. 1108.
Amidosulfosalicylsäure aus Nitrososalicylsäure S. 1120.
Amidotoluolsulfosäure S. 1105.
Anilinsulfosäure S. 1080.

[1] *B.* 28. 740. — [2] *M. Ch.* 3. 119. — [3] *D. R.-P.* 19847.
[4] *Z. Ch.* 1868. 669, siehe auch *J. pr. Ch.* 2. 19. 253. — [5] *B.* 6. 502.

S. 1112.
ture S. 1094.
re S. 1093. 1095. 1097.
lfosäure S. 1080.
säure S. 1080.
äure S. 1121.

fosäure aus Dichlorbenz-
l.
ure S. 1106.
säure S. 1122.
lfosäure S. 1106.
re S. 1080. 1092. 1105.
osäure S. 1106.
äure S. 1106.
e S. 1097. 1117.
aus Anilin S. 1109. 1112.
S. 1080. 1082. 1097. 1101.
re S. 1095. 1097.

ure S. 1090.
e S. 1083.
sulfosäure aus Dichlor-
1116.
ure S. 1091.
S. 1123.

ondimethylsulfosäure

ure S. 1109.
säure S. 1104.
ndisulfosäure aus Brom-

fosäure S. 1104.
oxysulfosäure S. 1124.
lfosäure S. 1082.
e S. 1090.
S. 1090.
e S. 1103.

lfosäure aus salpeter-
enzol S. 1109.

aus Phenylglykokoll

S. 1117.

äure S. 1091. 1101.
säure S. 1105.

säure S. 1100.
ure S. 1089.
fosäure S. 1078.
lfosäure S. 1087.
säure S. 1087.
. 1097.
ure S. 1092. 1103.
fosäure S. 1087.
e S. 1084. 1086. 1103. 1104.
säure S. 1104.

Naphtylamindisulfosäure S. 1088.
Naphtylaminsulfosäure aus Bromnaphtalinsulfosäure, Naphtylamin, Naphtylaminchlorhydrat S. 1080. 1081. 1092.
Naphtylamintrisulfosäure S. 1087. 1088.
Naphtylendiamintrisulfosäure S. 1120.
Naphtylschwefelsäure S. 1084.
Nitranilinsulfosäure aus Dinitrobenzol S. 1115.
Nitrobenzaldehydsulfosäure aus Nitrochlorbenzaldehyd S. 1116.
Nitrobenzoldisulfosäure aus Chlornitrobenzolsulfosäure S. 1117.
Nitrobenzolsulfosäure S. 1102.
Nitrochlorbenzolsulfosäure aus Nitrochlorbenzaldehyd S. 1114.

Oxybenzaldehydsulfosäure S. 1078. 1115.

Phenolsulfosäure S. 1081. 1099.
Phenylamidoazobenzolsulfosäure S. 1103.
Phenylendiamindisulfosäure S. 1091.
Phenylhydrazinsulfosäure S. 1098.
Phenylsulfaminsäure S. 1102.
Phenylsulfopropionsäure aus Zimtsäure S. 1118.
Pulegonoxysulfosäure S. 1123.

Rosanilinsulfosäure S. 1093. 1095. 1103. 1105. 1124.

Sulfanilsäure S. 1097. 1104. 1113.
Sulfobenzoesäure S. 1020. 1101.
Sulfobernsteinsäure S. 1107. 1118.
Sulfobrombenzoesäure S. 1086.
Sulfobuttersäure S. 1107.
Sulfoisophtalsäure S. 1087. 1090.
Sulfokapronsäureester S. 1100.
Sulfophtalsäure aus Naphtalin S. 1090.
Sulfotoluylsäure S. 1082. 1090.

Tetramethyldiamidomethylamidotriphenylmethansulfinsäure S. 1110.
Tetramethyldiamidodiphenylmethandisulfosäure S. 1092.
Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfosäure S. 1108. 1118.
Tetramethyldiamidodiphenylnaphtalindisulfosäure S. 1111.
Tetramidoanthrachinonsulfosäure aus Tetramidoanthrachinonoxaminsäure, Dinitrodiamidoanthrachinon S. 1088. 1120.
Thiochronsäure aus Bromanil S. 1119.
Tolidinsulfosäure S. 1107.
Toluidindisulfosäure S. 1102.
Toluoltrisulfosäure S. 1103.
Trinitrobenzolsulfosäure aus Pikrylchlorid S. 1121.

Xyloldisulfosäure S. 1103.

ügt zur Trennung Isomerer der Unterschied ihrer Löslichkeit
nen nahestehenden Derivats in einem geeigneten Lösungsmittel,
einfaches Umkrystallisieren den Zweck erreichen läfst. So
reinen Nitrozimtsäuren über ihre Äthylester. Rohe Nitrozimt-
n sie durch Eintragen von Zimtsäure in starke Salpetersäure
emperatur u. s. w. erhält, wird dazu nach BEILSTEIN und KUHL-
tem Alkohol übergossen und mit salzsaurem Gas verestert. Fällen
rt zur Abscheidung einer Mischung von Para- und Metanitro-
Nach dem Lösen des Gemisches in möglichst wenig siedendem
beim Erkalten der Paraester aus, und nach dem Verdunsten
m Wasserbade nimmt man den Rückstand mit kaltem Äther
rte Ätherlösung hinterläfst den Metaester als allmählich er-
Aber natürlich versagt das einfache Umkrystallisieren noch
derartigen Trennungen als es für sie anwendbar ist. Doch
wiesen, dafs nach ERDMANN[2] für Alkalisalze isomerer Säuren
Methylalkokol als Krystallisationsmittel in Betracht zu
n wenn auch die Scheidung von isomeren Alkali- oder Erd-
wässeriger Lösung meist wenig aussichtsvoll ist, indem nur
l von ihnen im Wasser unlöslich oder sehr schwer löslich sein
s z. B. beim 1-nitronaphtalin-5-sulfosaurem Calcium, 1-nitro-
osaurem Ammonium, 1-naphtylamin-8-sulfosaurem Natrium,
-sulfosaurem Calcium oder Natrium fand, so erweist sich schon
mittels absolutem oder wasserhaltigem Äthylalkohol nach ihm
Als ein weit ausgezeichneteres Scheidungsmittel namentlich für
atriumsalze kommt also noch der Methylalkohol hinzu, was wohl
ell von Naphtalinabkömmlingen gelten wird, auf die sich be-
NNS Arbeiten beziehen. Die Mehrzahl der naphtalinsulfosauren
uch der in absolutem Äthylalkohol unlöslichen, löst sich z. B.
Methylalkohol leicht auf; einige wenige sind aber in Methyl-
nlöslich. Für die Isolierung der Salze dieser Säuren ist daher
mit Methylalkohol von unschätzbarem Werte, selbst aus den
weifeltsten Gemischen werden sie nach dieser Methode meist
reinem Zustande erhalten.

t die Abscheidung von festen Isomeren aus ihren flüssigen Be-
acht zu ziehen. So kommt unter den Produkten der Teerdestil-
sch der beiden Methylnaphtaline vor, von denen das eine krystalli-
re nicht. Das Gemisch siedet zwischen 239 und 243°, somit
ng der Isomeren durch fraktionierte Destillation nicht möglich.
llung des festen Methylnaphtalins, welches die β-Verbindung
iter keine Schwierigkeit. Die Befreiung der flüssigen α-Ver-
er gelösten β-Verbindung gelang aber erst WENDT,[3] nachdem
le gefunden hatte, welche Öle vollständig von gelösten krystal-
tanzen frei zu machen gestattet, während man sich im all-
gelöste krystallinische Substanzen aus Ölen rein zu gewinnen

. 129. — [2] *Ann.* 275. 185. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 46. 318.

Das Prinzip seines Apparates ist folgendes: Das zu trennende Gemenge wird so weit abgekühlt, daſs es durchweg hart und fest ist, und zwar in einem vor äuſserer Temperaturwirkung gut geschützten Behälter. Überläſst man darauf das Gemenge samt den umgebenden Abkühlungsflüssigkeiten sich selbst, so wird die Temperatur im Behälter, vorausgesetzt, daſs die umgebende Temperatur höher ist, allmählich steigen. Sobald nun der niedrigste Schmelzpunkt eines Körpers in dem Gemenge erreicht ist, wird er zu schmelzen beginnen, und zwar allmählich, da die nötige Schmelzwärme nur langsam von auſsen zugeführt wird. Während dieses Schmelzens ist der entstehenden Flüssigkeit Gelegenheit gegeben, durch ein am Boden befindliches Sieb mit Leinwandfilter abzutropfen. Bei der ungefähren Schmelztemperatur wird der schmelzende Körper eine ganz geringe oder gar keine Lösefähigkeit für beigemengte feste Substanzen besitzen. Durch mehrfaches Wiederholen des Prozesses tropft sogar zuletzt bei konstantem Schmelzpunkt ein von den höher schmelzenden Substanzen völlig freies Öl ab. Durch jedwede Saug- oder Druckvorrichtung, besonders dicht am Filter bezw. beim Durchgange durch die Poren des Filters wird der Erfolg des Verfahrens vollständig verändert, so daſs eine solche Vorrichtung ganz ausgeschlossen bleiben muſs. Falls nicht viel feste Substanz vorhanden ist, geht das Abtropfen in einem zweckmäſsigen Apparate auch so schon schnell von statten.

Als weitere allgemeine ungemein häufig verwendbare Trennungsmethode ist bei nicht zu schwerflüchtigen aromatischen Derivaten die charakteristische Eigenschaft der Orthoverbindungen heranzuziehen, mit Wasserdämpfen weit leichter flüchtig als die isomeren Verbindungen zu sein, was von Fittig und Ramsay[1] zuerst erkannt worden ist. Dieses Verhalten zeigt sich, sagten sie damals (1873), besonders deutlich bei denjenigen Klassen von Körpern, welche schwer flüchtig mit Wasserdämpfen sind, wie z. B. bei den Oxysäuren und den zweibasischen Säuren. Die Salicylsäure verflüchtigt sich ziemlich leicht mit den Wasserdämpfen, die m- und p-Verbindung sind nicht damit flüchtig; die Phtalsäure ist flüchtig, die Tere- und Isophtalsäure sind es nicht.

Ist eine Orthoverbindung mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, so ist damit zumeist auch die bequemste Reindarstellung für sie gegeben. So trägt man zur Gewinnung von Nitrophenol in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Teil Salpetersäure vom spez. Gew. 1,34 und 2 Teilen Wasser 0,5 Teile Phenol ein, rührt gut und trennt nach einiger Zeit das am Boden liegende Öl von der wässerigen Flüssigkeit. Das mit Wasser gewaschene Öl wird mit überhitztem Wasserdampf destilliert, mit dem das o-Nitrophenol übergeht, während das p-Nitrophenol sich im rückständigen heiſsen Wasser gelöst hat, aus dem es hernach auskrystallisiert.

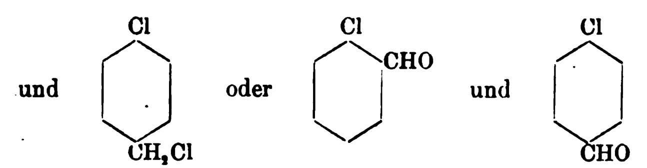
Trennungen mittels Sulfonierens.

Gemische von aromatischen Körpern, namentlich Kohlenwasserstoffen, welche sich nicht direkt trennen lassen, können manchmal in Form ihrer Sulfosäuren bezw. durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure oder in Form von Salzen ihrer Sulfosäuren zerlegt werden.

---

[1] *Ann.* 168. 243.

Gemischen von o- und p-Chlortoluol, sowie von o- und
l



orbenzaldedyd die einzelnen Komponenten rein darzustellen,
auf unüberwindliche Schwierigkeiten. So mufste man, um
rbenzaldehyd zu gelangen, da reines o-Chlortuol nicht direkt
uf dem Umwege über das o-Toluidin durch Austausch der
en Chlor nach SANDMEYERS oder GATTERMANNS Methode
ien. Auch die Darstellung von o-Chlorbenzaldehyd durch
Chlorzimtsäure und ähnliches konnten technisch nicht in Be-
un hatte wohl SEELIG[1] ein Verfahren angegeben, bei dem die
und p-Chlortoluol darauf beruht, dafs o-Chlortoluol leichter
-Verbindung in eine Sulfosäure umgewandelt werden kann.
Sulfonierung von technischem Chlortoluol stets eine gewisse
olsulfosäure mitgebildet wird, von der die Orthoverbindung
on der Kaliumsalze getrennt werden mufs, da ferner das rück-
iffene Chlortoluol trotzdem noch Orthoverbindung enthält
ne Methode Verluste bis zu 28 % in sich schliefst, ist auch
cht verwertbar gewesen. Dagegen läfst sich sein Verfahren
e auf technische Gemische von o- und p-Chlorbenzaldehyd[2]
cht aus den direkten Chlorierungsprodukten des Toluols zu
enn es ist möglich, o-Chlorbenzaldehyd unter Bedingungen,
orbenzaldehyd absolut unverändert bleibt, in eine wasser-
überzuführen. Dabei ist diese Trennungsmethode so scharf,
r Hilfe quantitative Analysen von Gemischen von o- und
l ausführen lassen.

dazu derart, dafs 1 Teil technischer Monochlorbenzaldehyd,
m Gemenge von 61 % Ortho- und 39 % Paraverbindung,
d Kühlen in 5 Teile rauchende Schwefelsäure mit 30 %
ngetragen wird, so dafs die Temperatur 25° nicht übersteigt.
yd eingetragen ist, steigert man die Temperatur langsam
lt sie 45 Minuten bezw. so lange auf dieser Grenze, bis
dehyd verschwunden ist. Längeres Erhitzen ist unschädlich,
zaldehyd auch nach Stunden noch völlig unverändert bleibt,
emperatur nicht wesentlich höher gehalten werden, da schon
reichliche Bildung von Chlorbenzoesäure, also Oxydation

ungsgemisch wird sodann auf Eis gegossen, wobei sich der
in fester krystallinischer Form ausscheidet. Man trennt
n von der die o-Chlorbenzaldehyd-m-sulfosäure enthaltenden
e. Durch Auswaschen und einmaliges Umkrystallisieren

l — [2] *D. R.-P.* 98229.

ist er rein zu erhalten. Behufs Gewinnung der Sulfosäure neutralisiert man die sauren Mutterlaugen mit Kalkmilch oder Kreide, filtriert vom Gips ab und verdampft die Filtrate bis zur Bildung einer Haut. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der abgepreßt wird. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man den Rest des Calciumsalzes. Die freie Sulfosäure wird aus dem Bariumsalz durch Umsetzen mit Schwefelsäure gewonnen (siehe weiteres bei den Xylidinen und Kresolen).

Trennungen von Gemischen von Säuren.

Lange[1] hat gefunden, daſs von der bei der Sulfonierung des Toluols entstehenden Ortho- und Paratoluolsulfosäure die Orthosulfosäure in Schwefelsäure von 66 % löslich ist, während die Parasäure nicht aufgenommen wird. Dieses benutzt er zur Trennung beider wie folgt: Der Sulfonierungsmasse, der man eventuell noch Schwefelsäure zugesetzt hat, setzt man successive Wasser oder Eis zu, bis die Paratoluolsulfosäure ausgeschieden ist. Man verfolgt den Vorgang mit dem Mikroskop, indem man mit dem Wasserzusatz so lange fortfährt, als noch Abscheidung der einheitlichen Krystalle der Parasäure erfolgt (siehe auch Seite 1098).

Doch muſs diese Methode nicht allen Anforderungen entsprechen, zumal bei der Sulfonierung auch allerdings in recht geringer Menge m-Toluolsulfosäure[2] entsteht. Dagegen soll p-toluolsulfosaures Magnesium so gut wie vollständig auskrystallisieren, wenn man das Gemenge der Toluolsulfosäuren, wie es die Sulfonierung liefert, zur Abscheidung der überschüssigen Schwefelsäure mit kohlensaurem Calcium behandelt, und hierauf die Sulfosäuren durch Magnesia oder kohlensaures Magnesium in ihre Magnesiumsalze[3] überführt. Beim Einengen dieser Lösung kann man dann den Punkt treffen, bei welchem sich nur p-toluolsulfosaures Magnesium ausscheidet, während ein geringer Teil des p-toluolsulfosauren Magnesiums mit der gesamten Orthoverbindung in Lösung bleibt.

Ganz neuerdings aber wird die Langesche Methode wieder in folgender Form empfohlen. Den hierbei gemachten Angaben zufolge erhält man durch Sulfonieren von Toluol mit rauchender oder gewöhnlicher Schwefelsäure bei niedriger Temperatur ein Gemisch von o- und p-Toluolsulfosäure, das etwa 40 % Ortho- und 60 % Parasäure enthält. Man kann nun aus ihm die Orthosäure[4] so gewinnen, daſs man das Gemisch durch Eis oder Wasserzusatz nur so weit verdünnt, daſs die Schwefelsäure 45—55 prozentig wird. Beim Abkühlen scheidet sich dann die Orthosäure nahezu vollständig und frei von Parasäure ab. Man läſst dazu in 406 kg Schwefelsäure von 66° B unter gutem Rühren langsam 184 kg Toluol und 240 kg Schwefelsäure von 25 % Anhydridgehalt flieſsen. Nach Lösung des Toluols fügt man 140 kg Eis zu, sodaſs die Temperatur 20° nicht übersteigt. Bald scheiden sich etwa 95 % der vorhandenen Parasäure ab, die abfiltriert werden. Zur Gewinnung des Restes giebt man zum Filtrat noch 5 kg Wasser und kühlt auf 20° ab, worauf man wiederum filtriert. Im Filtrat ist jetzt die Orthosäure neben vielleicht etwas Meta- und Disulfosäure vorhanden. Zur Gewinnung der Ortho-

[1] *D. R.-P.* 57391. — [2] *D. R.-P.* 35211. — [3] *D. R.-P.* 103943.
[4] *D. R.-P.* 137935.

veitere 135—140 kg Wasser zu, und kühlt mindestens -5° ab, worauf sich die reine Orthosäure vollständig in abscheidet.

KOTHE[1] fanden, dafs 3 isomere Naphtylamindisulfosäuren an 1 Teil 2-Naphtylamin-7-sulfosäure in 4 Teile rauchende 25 % Anhydridgehalt unter Kühlung mit Eis allmählich immertemperatur stehen läfst, bis völlige Wasserlöslichkeit is etwa 2 Tage erfordert. Dann giefst man in Eiswasser, Kalkmilch, saugt vom Calciumsulfat ab und fällt im Filtrat it Pottasche aus, filtriert und verdampft auf kleines Volumen, Stehen ein Kaliumsalz in Krystallkrusten auskrystallisiert. n Stehen saugt man das Salz ab und krystallisiert es aus

SO_3H

SO_3H NH_2 ,

-disulfosäure wird so in Gestalt ihres normalen Kalium- erhalten. Das Salz zeigt eine ganz hervorragende Krystalli- ıd ist infolgedessen für die Säure äufserst charakteristisch. Kaliumsalz abgesaugte Mutterlauge enthält also noch zwei Trennung säuert man die Lösung heifs mit Salzsäure an, ɔh saurer Kaliumsalze auskrystallisiert. Diese werden nach einer genügenden Menge heifsen Wassers gelöst, worauf in geringem Überschusse hinzugefügt wird. Dadurch Gemisch von sauren Bariumsalzen aus, das wiederum nach gesaugt wird. Durch Kochen mit Wasser und Zusatz von vach alkalischen Reaktion werden diese sauren Bariumsalze Natriumsalze übergeführt und die vom Bariumkarbonat ab- ird stark eingedampft, bis bei längerem Stehen Krystallisation tallisiert so nur das Natriumsalz der 2-Naphtylamin-4, 7-di-

SO_3H NH_2

SO_3H

·tägigem Stehen scharf abgesaugt und durch Umkrystallisieren Wasser gereinigt wird.

ure, die 2-Naphtylamin-5, 7-disulfosäure,

SO_3H NH_2

HO_3S

befindet sich in der letzten Mutterlauge, da ihre neutralen Alkalisalze äufserst leicht löslich sind. Man isoliert sie durch Ansäuern der zum Kochen erhitzten Lösung als saures Natriumsalz, das man ebenfalls durch Umkrystallisieren aus Wasser reinigt. Was die Mengenverhältnisse anlangt, in denen die drei beschriebenen Säuren bei der Sulfonierung der 2-Naphtylamin-7-sulfosäure entstehen, so bildet die letzte Säure das Hauptprodukt mit ca. 50 %, die anderen beiden entstehen je zu ca. 25 %.

Ebert und Merz[1] hatten konstatiert, dafs man, wenn man 1 Teil Naphtalin mit 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure 4 Stunden auf 160° erhitzt, zwei Disulfosäuren in etwa gleicher Menge erhält. Zu ihrer Trennung wurden die beiden isomeren Säuren in ihre Kaliumsalze verwandelt, diese durch Phosphorpentachlorid in die Säurechloride übergeführt, und letztere durch Krystallisation aus heifsem Benzol getrennt, indem das Chlorid der β-Säure darin weit weniger löslich als das der α-Säure ist. Im Jahre 1888 ist dieses umständliche Verfahren durch eine Trennung mittels Aussalzens[2] von Salzen dieser Säuren ersetzt worden. Man hatte auch inzwischen gefunden, dafs nicht nur 2 sondern sogar 3 Disulfosäuren[3] sich bei dieser Art der Sulfonierung bilden, und dafs β-naphtalindisulfosaures Calcium in gesättigter Kochsalzlösung nahezu unlöslich, während darin α-naphtalindisulfosaures Calcium in der Kälte wenig, dagegen in der Wärme ziemlich bedeutend löslich ist. Das dritte isomere ist auch bei gewöhnlicher Temperatur gut löslich, so dafs es erst aus einer stark eingedampften Lösung durch Kochsalz allmählich gefällt wird. Man verwandelt daher zur Darstellung der drei Disulfosäuren das aus 200 kg Napthalin und 1000 kg konzentrierte Schwefelsäure dargestellte Sulfosäuregemisch in Calciumsalze, und bringt die vom Gips abfiltrierte Lösung auf 3000 Liter. Darauf setzt man unter Rühren 900 kg Kochsalz zu, bringt zum Kochen, und filtriert heifs vom ungelöst bleibenden β-Salz ab. Das aus dem Filtrat beim Erkalten auf ca. 15° als ein Brei feiner Krystallnadeln sich abscheidende α-Salz wird ebenfalls abfiltriert, und durch Abpressen von der Mutterlauge befreit. Namentlich das auf diese Weise erhaltene α-Calciumsalz giebt, ins Natriumsalz übergeführt, ein sehr reines Produkt. Das Filtrat kann eingedampft werden und liefert nach dem Einengen und Aussoggen des sich dabei in der Wärme ausscheidenden Kochsalzes beim Erkalten neben noch etwas α-Salz das γ-Salz.

Bei der Sulfonierung von Phenyl-β-naphtylamin erhält man zwei Monosulfosäuren, von denen die eine ein schwerlösliches Ammoniumsalz bildet, das zur Trennung dient. Man löst dazu 100 Teile Phenyl-β-naphtylamin[4] bei einer Temperatur bis 50° in 400 Teilen Schwefelsäuremonohydrat. Nach zweitägigem Stehen bei 15—20° wird die schwefelsaure Lösung in 1600 Teile Wasser eingetragen. Beim Aufkochen zerfallen sodann die anfangs als halbfeste Masse ausgeschiedenen Sulfosäuren zu einem körnigen Pulver, welches nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit 3000 Teilen Wasser und einem kleinen Überschufs an Ammoniakwasser aufgekocht wird. Die heifse Flüssigkeit wird filtriert und der Filterrückstand nochmals mit heifsem Wasser ausgezogen, bis alles Ammoniumsalz gelöst ist. Aus den vereinigten Filtraten

[1] *B.* 9. 592. — [2] *D. R.-P.* 48053. — [3] *B.* 14. 1286. — [4] *D. R.-P.* 53649.

ɔeim Erkalten das Ammoniumsalz der einen Monosulfo-
ɟe Mengen der gleichen Verbindung werden beim Ein-
.f etwa 400 Teilen erhalten. In der Mutterlauge verbleibt
.s leichtlösliches Ammoniumsalz. Durch Hinzufügen von
auge oder gesättigter Kochsalzlösung gewinnt man sie in
msalzes als krystallinischen Niederschlag, den man durch
vollends reinigt. Sulfoniert man bei 15—20°, so erhält
von der ersten und 60 % von der zweiten Säure. Mit
ıtur nimmt die Menge der letzteren zu.

salze können zur Trennung solcher isomerer Säuren dienlich
B. das β-naphtylamin-β -monosulfosaure Kupfer musivgold-
e bildet, welche in kaltem Wasser kaum, in heifsem wenig
das Kupfersalz der β-Naphylamin-δ-monosulfosäure selbst
ɪr in Lösung gehalten. Man kann daher in der Weise ver-
20 kg des Natriumsalzes eines Gemisches der beiden Säuren[1]
ıendem Wasser auflöst und diese Auflösung mit einer Lösung
:sulfat in 30 Litern Wasser versetzt. Nachdem die Mischung
ist, filtriert man das ausgeschiedene Kupfersalz der β-Naphtyl-
ıäure ab. Aus der Lösung kann dann die β-Naphtylamin-
durch Zusatz von Salzsäure direkt abgeschieden werden,
das Kupfersalz der δ-Säure vorher mit Soda ins Natrium-

dation von o- und p-Toluolsulfamid erhält man ein Gemisch
faminsäure (Benzoesäuresulfinid, Saccharin) und p-Sulfamin-

SO_2—CO>NH und $SO_2.NH_2$ ... COOH .

· wertlosen Paraverbindung von der Orthoverbindung gelingt
ıer Kupfersalze, die als krystallinischer Niederschlag zu Boden
ı eine neutrale Lösung von o-Anhydrosulfaminbenzoesäure
benzoesäure mit einer Lösung von Kupfervitriol versetzt.
ıfersalz der p-Säure etwas schwerer löslich ist als das der
es nicht, aus einem Gemisch von beiden die o-Verbindung,
ɪrystallisieren oder durch Waschen mit Wasser, zu isolieren.
ler geringe Löslichkeitsunterschied beider Salze, dafs beim
eutralen Lösung der beiden Säuren mit Kupfervitriollösung
ɘ niedergeschlagen wird. Wenn man daher zu einer neutralen
hydrosulfaminbenzoesäure und p-Sulfaminbenzoesäure nur die-
pfervitriollösung setzt, welche der vorhandenen p-Säure ent-
ur das Kupfersalz der letzteren aus, während reine o-Anhydro-
re in Lösung bleibt und daraus durch Zusatz von Mineral-

[1] 248.

...eit der Chlorhydrate von Basen hat ULLMANN[1] zuerst
er konstatierte, dafs die Chlorhydrate des Anilins, der
dine nicht nur einen ganz scharfen Schmelz-, sondern auch
unkte besitzen. Ferner ist der Unterschied der Siedepunkte
e der isomeren Toluidine und Xylidine bedeutend gröfser
Basen selbst. o- und p-Toluidin sieden fast bei derselben
und 200°, während die Siedepunkte der Chlorhydrate bei
° liegen. Bei den Xylidinen liegt das Verhältnis analog,
die Differenz zwischen dem Siedepunkte des m- und p-Xyli-
sie bei den salzsauren Salzen 12° ist.

ng der salzsauren Salze werden die Basen in Tetrachlor-
und durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure wird das
fällt, welche Methode bei geringen Mengen am schnellsten

ution ase	Siedepunkt der freien Base bei 728 mm Druck	Schmelzpunkt der Chlorhydrate	Siedepunkt der Chlorhydrate bei 760 mm Druck
NH_2	182°	198°	245°
CH_3 (1) NH_2 (2)	199,4°	214,5—215°	242,2°
CH_3 (1) NH_2 (3)	202,5°	228°	249,8°
CH_3 (1) NH_2 (4)	200°	243°	257,5°
CH_3 (1) CH_3 (2) NH_2 (3)	223,5°	254°	258°
CH_3 (1) CH_3 (3) NH_2 (4)	215,8—216°	235°	255,1°
CH_3 (1) NH_2 (2) CH_3 (4)	217,1°	228°	247,4°
CH_3 (1) CH_3 (2) NH_2 (4)	224°	256°	266°

nkte der salzsauren Salze können auch mit Vorteil zur
sowie zur Beurteilung der Reinheit der betreffenden Basen
vor allem da, wo die Siedepunktsdifferenzen der freien Basen
es sich darum handelt, geringe Mengen der einen oder der
fach und rasch zu ermitteln. Mit Hilfe der salzsauren Salze
chon ein Gehalt an Isomeren von 2 % nachweisen. Während

an nach obigen Angaben, so bildet sich o-Nitranilin nur zu . Die Gewinnung desselben ist daher nur bei Verarbeitung täten lohnend. m- und p-Nitranilin entstehen in annähernd Bruns erhielt von den reinen Verbindungen in ziemlich usbeute je 45—50 % des angewandten Anilins. Wie er sich die Trennung aromatischer Nitrobasen auf Grund ihrer verzität durch fraktionierte Neutralisation ihrer sauren Lösung deren Fällen ausführbar, so bei Nitrotoluidinen und -xylidinen, rodimethylanilin u. a. m.

gefunden, daſs man, wenn man Anilin, Paratoluidin oder Phosphorsäure oder Arsensäure neutralisiert, Phosphate bezw. ıaloger Zusammensetzung und fast denselben Löslichkeitsält. Bedeutende Unterschiede zeigen jedoch die drei Basen, .cht, ihre Phosphate bezw. Arseniate durch Umsetzung der en mit phosphorsauren bezw. arsensauren Alkalien herzustellen. ıet sich hierzu das gewöhnliche phosphorsaure Natrium $_2$O.

ige Lösung von salzsaurem Anilin mit einer Lösung von Natrium giebt dann sekundäres Anilinphosphat nach der

$$NH_2.HCl + Na_2HPO_4 = 2NaCl + (C_6H_5.NH_2)_2H_3PO_4.$$

ung erleidet das salzsaure Paratoluidin. Diese beiden Phos- ılich. Ganz anders aber verhält sich unter diesen Bedingungen n, denn salzsaures Orthotoluidin und Natriumphosphat geben ıures phosphorsaures Natrium und freies Orthotoluidin nach ung

$$H_2.HCl + Na_2HPO_4 = NaCl + NaH_2PO_4 + C_7H_7.NH_2.$$

% des Orthotoluidins werden hierbei frei.

Teil des salzsauren Orthotoluidins wirkt auf das entstandene hosphat unter Bildung von Chlornatrium und saurem phosphorluidin nach folgender Gleichung

$$H_7.NH_2.HCl + NaH_2PO_4 = NaCl + C_7H_7.NH_2H_3PO_4.$$

ıphorsaure Orthotoluidin ist aber auch in kaltem Wasser auſsert löslich.

fährt man zur Trennung der drei Basen folgender Art. Man s zu trennende Basengemisch mit Salzsäure und läſst eine ıosphorsaurem Natrium einlaufen. Da sämtliches phosphorsaure r gewonnen wird, so kann man einen beliebigen Überschuſs ıs Gemisch der salzsauren Basen erstarrt zu einem öldurchallbrei. Bringt man den Krystallbrei durch Erwärmen in Lösung, h auf der Oberfläche der Flüssigkeit das Orthotoluidin als Ölelche abgehoben wird. Das Wasser enthält jetzt das gesamte Anilin und Paratoluidin sowie etwas saures phosphorsaures und beim Erkalten krystallisieren aus ihm das phosphorsaure

22139.

man jedoch am besten den Umstand, dafs das schwefelsaure
luol in Wasser nahezu unlöslich ist. Man erhitzt deshalb das
rodukt bis zum Schmelzen und giebt 25 kg Schwefelsäure
00 Litern Wasser zu. Darauf mischt man unter Rühren mit
ltem Wasser. Das schwefelsaure Orthoamidoazotoluol scheidet
prachtvoll scharlachroter Niederschlag ab, welcher abfiltriert,
und geprefst wird. In der Lösung befindet sich das schwefel-
ı, welches wie die nach 2. erhaltene Lösung von salzsaurem
ch Zersetzen mit Natronlauge oder unter Kalkmilchzusatz
ı im Dampfstrom auf Paratoluidin verarbeitet wird.

hier nun Versuche und Methoden zur Trennung der Xylidine

Auch sie kann man z. B. durch Sulfonieren trennen, wie

erer Zeit gefunden hat.
ı des Handels besteht nach ihm im wesentlichen aus etwa
idometaxylol $C_6H_3\begin{cases} CH_3 (1) \\ CH_3 (3) \\ NH_2 (4) \end{cases}$ und einem Viertel Amidoparaxylol

Es enthält jedoch, wie man jetzt weifs, 5 isomere Xylidine. Das

n von Salzen derselben bewirkt nach WITT selbst bei syste-
ıführung keine Trennung, sondern nur eine Anreicherung. Die
des Metaxylidins ist aber in Wasser und verdünnten Säuren
hr Natriumsalz dagegen ungemein löslich. Die Sulfosäure des
hinwiederum im Wasser sehr löslich, ihr Natriumsalz bildet
ıde schwer lösliche Blättchen. · Daraus kann man folgendes
ıren herleiten:
ufliches Xylidin werden durch 400 kg rauchende Schwefelsäure
ydridgehalt bei 80—100° in Monosulfosäure übergeführt. So-
chehen ist, giefst man die Masse in Wasser. Dabei scheidet
ure des Metaxylidins schwer löslich ab. Sie wird abfiltriert
Die Waschwässer werden mit der Mutterlauge vereinigt
äuren durch Kalkmilch ins Calciumsalz und weiter durch
ımsalz übergeführt. Beim Eindampfen der Lösung krystalli-
araxylidinmonosulfosaures Natrium aus, welches nach dem
ofort rein ist. Zur Rückführung der Sulfosäuren in die Basen
lamals für die Metaxylidinsulfosäure Erhitzen mit Säuren auf
atur, während für die Paraxylidinsulfosäure die trockene
er Salze zu befriedigenden Resultaten führt.

hat dann gefunden, dafs Metaxylidin $C_6H_3\begin{cases} CH_3 (1) \\ CH_3 (3) \\ NH_2 (4) \end{cases}$ mit Essig-
ı krystallisiertes Salz giebt, während die beiden Isomeren mit
ine krystallisierbaren Salze liefern. Darauf gründet er folgende
de der nach ihm im Rohxylidin vorhandenen 3 Isomeren. Giebt
lidin eine bestimmte Menge Essigsäure in konzentrierter oder

34854. — [2] *D. R.-P.* 39947.

ng von p-Xylidin nach diesem Verfahren nimmt man am
Xylidin möglichst freies Xylidin, da die Gegenwart von viel
in die Krystallisation des Benzyliden-p-xylidins sehr ver-
weckmäfsig wird man dabei z. B. von einem rohen p-Xylidin,
Abtrennung der Hauptmenge des m-Xylidins aus Handels-
vorangehend besprochenen Verfahren von LIMPACH erhält,
vermischt z. B. 121 kg rohes p-Xylidin mit 106 kg Benz-
gut durch. Die Masse erwärmt sich unter Wasserabscheidung
rch äufsere Wärmezufuhr kann man die Reaktion beschleu-
dete Wasser trennt man entweder durch Absitzenlassen der
geeigneten hohen Gefäfsen, wobei es sich oben ansammelt,
npft es durch längeres Erwärmen. Das rückständige Öl
Erkalten und erstarrt schliefslich zu einem öldurchtränkten
Krystallisation ist meist nach 24 Stunden beendet. Durch
rifugieren entfernt man das anhaftende Öl, und durch Waschen
n das Produkt leicht weiter gereinigt, eventuell kann es aus
allisiert werden. Die Wiederzersetzung geschieht durch ver-
oder Salzsäure und Abblasen des Benzaldehyds mit Wasser-
n Destillationsrückstand bläst man später nach Zusatz von
milch auch das p-Xylidin ab. Es ist ganz rein, siedet bei
rt beim Abkühlen zu einer bei 15° schmelzenden Masse.
mt also jetzt die Trennung der Xylidine durch Destillation
e hinzu (siehe Seite 1135).

Trennung isomerer u. s. w. Nitrokörper.

g des Ortho- vom Paranitrophenol führten wir bereits Seite 1128
Nitraniline Seite 1136 an.
g des Gemisches von Ortho- und Paranitrotoluol, wie man es
on Toluol erhält, die über die aus ihnen durch Reduktion er-
führt, ist recht umständlich. Auch die Trennung mit arseniger
em sein, weil schliefslich ein schwer zu trennendes Gemisch von
Azoxyverbindungen erhalten wird. Diese letztere Scheidung
ER[1] her. Nach ihm besitzen nämlich Orthonitrokörper die
nschaft, von arsenigsauren Alkalien nicht angegriffen zu werden,
952. Wird gewöhnliches käufliches o-Nitrotoluol mit wässe-
on ihnen erhitzt, so färbt es sich dunkelgelb. Das Öl, welches
ion hauptsächlich p-Toluidin neben geringen Mengen Azoxy-
Verunreinigung enthält, wird mit Salzsäure mehrmals durch-
iefslich mit Wasserdämpfen übergetrieben und das farblose
aufgefangen. Es ist die reine Orthoverbindung. Dagegen hat
dafs die Sulfide und Hydrosulfide der Alkalien und alkalischen
iger reduzierende Wirkung auf das p- als auf das o-Nitro-
so dafs sich hierauf eine Trennung[2] gründen läfst, bei der
rein, das Paraprodukt als p-Toluidin gewonnen wird.
ind die Sulfide und Hydrosulfide von Natrium, Kalium u. s. w.,
sollen sich Leblancsodarückstände eignen. Die Ausführung

. 50. 567. — [2] *D. R.-P.* 92991.

m man ihr zuvor durch Abkühlen den gröſseren Teil des
ıols, der in der Kälte krystallisiert, entzogen hat. Sobald
rbenzylalkohol überdestilliert ist, was man am Stande des
ht erkennt, empfiehlt es sich, die Destillation zu unterbrechen
ıdigen o-Nitrobenzylalkohol im Vakuum ohne jede Fraktio-
iben.

en von Benzol entsteht m-Dinitrobenzol in bei weitem gröſster
und ZINCKE haben aus den Rückständen der Darstellung
eine zwei damals noch unbekannten Isomeren durch mehr-
llisieren aus Alkohol und Eisessig in kleinen Quantitäten
und ihre Konstitution festgestellt.[1] Der von ihnen einge-
leidet jedoch an dem Übelstand, daſs er mehrfaches Um-
it groſsen Mengen Flüssigkeit erfordert und nur sehr geringe
t. Die genannten Rückstände schmelzen bei 50—70°. Sie
öſstenteils aus m-Dinitrobenzol, und enthalten nach LOBRY DE
tens 15—20 % o- und nur sehr wenig p-Dinitrobenzol. Es
h ihm, das o-Dinitrobenzol, wenigstens gröſstenteils, dadurch
s man sich als Lösungsmittel der Salpetersäure des Handels
cht mindestens 1,4 bedient, während wir im Anschluſs hieran
leres Verfahren finden, das die Darstellung reinen m-Dinitro-
t. Wie in allen Lösungsmitteln löst sich das leichter schmelzende
(89°) weit mehr in dieser Säure auf als das höher schmelzende
(115°), der Regel von CARNELLEY gemäſs. Er verfährt des-
er Weise: Man erhitzt in einem Ballon auf dem Wasserbade
ıantität (0,5—1 kg) der Rückstände mit dem zweifachen Ge-
ure, bis die schmelzende Masse sich gelöst hat. Dann läſst
während ungefähr einer halben Stunde auf direkter Flamme
die Entwickelung roter Dämpfe fast aufgehört und die Lösung
ıtfärbt hat. Durch diese Behandlungsweise werden harzige
n zerstört und erhält man sogleich ein fast reines Produkt.
ng wird jetzt in einem oder mehreren groſsen Ballons in das
bis sechsfache Volum kalter Salpetersäure unter Umrühren
s ist notwendig, eine so groſse Menge Säure zu nehmen, um
der Ausscheidung der gelösten Körper in flüssigem Zustande
Man sieht, indem die Temperatur langsam sinkt, in der lau-
sich allmählich undurchsichtige Teile bilden, welche sich bald
on reinem o-Dinitrobenzol verwandeln. Wenn ihre Menge,
an den Wänden des Ballons haftet, ziemlich reichlich geworden,
ildung von undeutlich krystallinischen Partien, die aus un-
obenzol bestehen, anfängt, filtriert man über Glaswolle in einem
nsiebtrichter ab und wäscht einige Male mit geringen Mengen
us. Bei gut gelungener Operation erhält man fast reines
das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den
lzpunkt (115°) zeigt. Er hat so in einer einzigen Operation
änden mehr als 800 g o-Dinitrobenzol erhalten, also 15—20 %.
erten Lösung scheidet sich beim weiteren Erkalten nach und

. — [1] *B.* **26.** **266.**

nach fast alles Gelöste ab, das jedenfalls gröfstenteils aus gleichzeitig teilweise gereinigtem m-Dinitrobenzol besteht (Schmelzpunkt 70°). Filtriert man auch dieses ab, so kann die Säure noch einmal zu einer neuen Operation verwendet werden.

Weiter war bekannt, dafs die Reaktionsfähigkeit des o-Dinitrobenzols Basen gegenüber recht verschieden von der der Metaverbindung ist, und sie hat in folgender merkwürdigen Weise zur Trennung der Isomeren und speziell zur Reingewinnung von m-Dinitrobenzol geführt.

Nach LAUBENHEIMER[1] und LOBRY DE BRUYN[2] reagiert o-Dinitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak bei 100° innerhalb 8 Stunden glatt unter Bildung von o-Nitranilin, dessen weit bequemere Darstellung aus Oxanilid wir bereits von den Nitriermethoden, (Seite 773) her kennen. Weiter haben nun MARQUART und SCHULZ[3] gefunden, dafs man durch Einwirkung primärer und sekundärer Amine wie Methyl-, Äthyl-, Dimethyl-, Benzyl-amin und Anilin, dessen Homologen und Analogen auf o-Dinitrobenzol, allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei 100° innerhalb weniger Minuten, eine glatte Umsetzung zu den bis dahin nur auf anderen Wegen zugänglichen alkylierten o-Nitranilinen erreichen kann, so dafs man zu diesem Zwecke nicht von reinem o-Dinitrobenzol auszugehen braucht, sondern ebenso gut die bei der Reindarstellung von m-Dinitrobenzol aus dem Nitrierprodukt des Benzols mit Salpeterschwefelsäure entfallenden Rückstände, welche o-Dinitrobenzol enthalten, verwenden kann, wobei nun neben alkylierten Nitranilinen gleichzeitig weiteres ganz reines m-Dinitrobenzol gewonnen wird.

Man verfährt dazu so, dafs man 100 kg solcher Rückstände nach Feststellung ihres Gehaltes an o-Dinitrobenzol mit etwas mehr als der nach der Gleichung:

$$C_6H_4<^{NO_2\,(1)}_{NO_2\,(2)} + 2CH_3.NH_2 = C_6H_4<^{NO_2}_{NH.CH_3} + CH_3.NH_2.HNO_2$$

erforderlichen Menge wässeriger Methylaminlösung und 200 Liter Alkohol in einem mit Rührwerk versehenen emaillierten Druckkessel unter Umrühren rasch auf 100° erhitzt, diese Temperatur 5 Minuten erhält, und sodann abkühlt. Die erkaltete Masse verrührt man mit der nötigen Menge Natronlauge und treibt Alkohol und Methylamin mittels indirekten Dampfes ab. Der halbflüssige Destillationsrückstand wird durch wiederholtes Ausziehen mit kaltem Wasser vom Natriumnitrit befreit, und mit 20prozentiger Salzsäure unter gutem Durcharbeiten zum Kochen erhitzt, wobei die Nitrobase in Lösung geht und nach dem Erkalten von dem m-Dinitrobenzol $C_6H_4<^{NO_2\,(1)}_{NO_2\,(3)}$ durch Filtration getrennt wird. Zur quantitativen Gewinnung der Nitrobase ist es nötig, das m-Dinitrobenzol wiederholt mit Salzsäure zu digerieren. Zur Gewinnung der freien Nitrobase wird die salzsaure Lösung mit überschüssigem Alkali versetzt, worauf dieselbe als rotgelbes bald erstarrendes Öl erhalten wird. Das vom Orthoprodukt befreite m-Dinitrobenzol ist nach einmaligem Umkrystallisieren rein.

Man kann auch so verfahren, dafs man 168 kg Rückstände, welche ca. 40 % o-Dinitrobenzol enthalten, mit 300 kg Anilin eine Stunde lang kocht, nach dem Erkalten mit der nötigen Menge Natronlauge versetzt, und das

---

[1] *B.* 11. 1155. — [2] *B.* 26. 267. — [3] *D. R.-P.* 72253.

in mit Wasserdampf abbläst. Der krystallinisch erstarrte
lann zwecks Entfernung des entstandenen Amidoazobenzols
dünnter Salzsäure ausgekocht und das ungelöst bleibende
n in m-Dinitrobenzol und o-Nitrodiphenylamin getrennt.

:[1] lassen sich Gemische der drei isomeren Nitrobenzaldehyde
die Orthoverbindung verarbeiten. 15,1 Teile des Gemisches
50—60 Raumteilen einer Natriumbisulfitlösung vom spez.
Vermeidung von Überhitzung in die Bisulfitverbindung
Zusatz von 60—70 Teilen Wasser bei etwa 45° gelöst
isieren gestellt. Nach 48 Stunden wird die Mutterlauge
n getrennt. Sie enthält fast nur die o-Verbindung, während
st wenig o-Verbindung auskrystallisiert sind, worauf man
gen der Mutterlauge rein erhält.
der Verwendung der Bisulfitverbindungen von Aldehyden
g aus Gemischen sei nochmals auf Seite 461 hingewiesen.

g von Phenolen und nahestehenden Alkoholen.

tellung von Guajakol $C_6H_4{<}^{OH}_{O.CH_3}$ mittels seiner Barium-
wir Seite 462, die auch sonstiger Phenoläther mittels Kalium-
70. In ganz anderer Weise will BYCK[2] Phenole reinigen,
ie Art und Weise, wie das krystallisierte Salicylidchloroform
ı Gehalt an Chloroform zur Reindarstellung des letzteren
den hat (siehe Seite 116) hierfür zu verwerten gesucht wird.
enole haben ihm zufolge die Eigenschaft, mit Chlorcalcium
Da nun diese Eigenschaft wiederum anderen Phenolen,
enten Substanzen wie Kohlenwasserstoffen fehlt, ist sie zur
ennung von Phenolen verwendbar.
ung derartiger Verbindungen können beispielsweise einerseits
orlithium, Chlorstrontium, Natriumformiat, Natrium-, Kalium-
, andererseits Carvacrol, o-Chlorphenol, Guajacol, Kreosol,
lienen. Aber nicht jedes dieser Salze reagiert mit jedem
entstehenden krystallphenolhaltigen Verbindungen sind farb-
ständige Pulver, und bilden sich nur bei Abwesenheit von
ihrer Darstellung dienenden Substanzen müssen daher sorg-
fernung des Krystallwassers getrocknet werden. Das Aus-
alb auch nicht mit Äther geschehen, weil dessen Wassergehalt
Es ist somit selbstverständlich, daſs man diese Salzver-
lurch Schütteln der Phenole mit einer wässerigen Salzlösung
Bei den hier in Betracht kommenden Verbindungen addiert
s Salz zu einem zwei- oder einwertigen Phenol, und die
der Phenole aus den Salzverbindungen gestaltet sich sehr
ergieſst letztere mit Wasser, und treibt das Phenol, das sich
e schnell und quantitativ ausscheidet, mit Dampf über, oder

124. — [2] *D. R.-P.* 100418.

p- und m-Kresol herstellen. Handelt es sich aber um
nitro-m-kresol, so wird man die Mutterlauge, die jetzt fast
enthält, direkt nitrieren. Man kann auch so verfahren,
s Gemisches von m- und p-Kresol mit 30 kg Oleum von
nischt, womit Lösung und Temperaturerhöhung auf 160°
fonierung sich augenblicklich vollzieht. Nunmehr kühlt man
er ständiger Kühlung, so daſs die Temperatur nicht über
r Wasser zu, worauf das Gemisch bereits nach 24 Stunden
enfalls in der angegebenen Weise verarbeitet werden kann.
ASCHIG[1] weiter angegeben, daſs die Trennung der m- und
auch dadurch gelingt, daſs man ihre Mischung mit
rdampf behandelt. Die m-Kresolsulfosäure wird nämlich
emperatur von 120—130° gespalten, während der Zerfall
bei ca. 140—160° eintritt. Zur Einhaltung der Temperatur-
an am besten so, daſs man dem sulfonierten rohen Gemisch
imischt, daſs sein Siedepunkt bei 125—130° liegt. Beim
pfes geht jetzt m-Kresol über, während p-Kresolsulfosäure
if man hernach zu deren Spaltung stärker überhitzten Dampf

g der drei Kresole bediente sich etwa 8 Jahre früher RIEHM[2]
, und wollte damit ihre Gewinnung aus den Kreosoten
, Steinkohlen- und Holzteers erreichen. Er bringt dazu die
lurch Destillation gereinigten Phenolkörper mit so viel Baryt-
er zusammen, als zur Neutralisation der Phenole nötig ist,
nisch nicht mehr nach Phenolkörpern riecht. Hierbei gehen
ze in Lösung, während sich alle fremden Beimengungen des
absetzen. Den Bariumsalzen anhaftende Öle können auch,
g ist, durch Auskochen entfernt werden.
salz des Phenols löst sich nun in 40 °/₀ seines Gewichtes
100° C., das Salz des Orthokresols erfordert zur Lösung
Parakresols 325 °/₀ Wasser von 100° C. Das in siedendem
ht lösliche Metakresolsalz bildet beim Eindampfen schlieſs-
rige Masse, die nicht krystallisiert. Die rohe Lösung wird
npft und zur Krystallisation gebracht. Hierbei krystallisieren
des Phenols, sowie des Ortho- und Parakresols aus, während
les Metakresols in Lösung bleibt. Die Krystallmasse wird abge-
Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Da nun die Barium-
ls, des Ortho- und des Parakresols verschiedene Löslichkeit
zen, können sie durch fraktionierte Lösung der Krystallmasse
worauf man die einzelnen Phenolkörper aus ihren Barium-
lzsäure abscheidet. Zu diesem Zwecke verfährt man wie
zu der zuvor gepulverten Krystallmasse behufs Gewinnung
halb so viel Wasser, als man dem Gewichte nach Phenol-
nenge erwartet. Der Brei wird erhitzt und siedend filtriert.
iält der Hauptmenge nach Phenolbarium. Der verbleibende
nun mit dem $1^1/_2$fachen Gewicht siedenden Wassers, auf das

14975. — [2] *D. R.-P.* 53307.

ifen von Estern und Cyaniden.

Man verseift Ester mit:

ösungen neutraler und schwach saurer Salze.

Säuren:

iak, a) *Bromwasserstoffsäure*,
(*Silberoxyd*), b) *Jodwasserstoffsäure*,
ydroxyd, c) *Salzsäure*,
ydroxyd, d) *Schwefelsäure*,
Natronlauge, e) *Essigsäure*,
äthylat. f) *Salpetersäure*,
g) *Schweflige Säure*.
d.

Man verseift Cyanide mit:

Säuren:

, a) *Bromwasserstoffsäure*,
uge. b) *Jodwasserstoffsäure*,
c) *Salzsäure*,
d) *Schwefelsäure*.

A. Ester.

von Estern verstehen wir ihre Zerlegung in die Säure und
hen wir sie uns entstanden denken. Die meisten Verseifungs-
uren als solche oder als Alkalisalze, aus welch letzteren
eralsäuren in Freiheit setzt. Das Natriumäthylat führt
in die Form einfacherer Ester, als es das Ausgangsmaterial
let es daher hauptsächlich in den Fällen an, wo die Ge-
ls aus dem betreffenden Ester die Hauptsache ist. Weiter
mittel, wie die Halogenwasserstoffsäuren oder Aluminium-
kohol nicht als solchen, sondern als Halogenderivat ab-
ht sie daher nur, wenn die Gewinnung der Säure aus
es Verfahrens ist.

Ester primärer Alkohole lassen sich mit Wasser allein
gen spalten, während die Ester sekundärer und tertiärer
er feste Verbindungen sind. Im allgemeinen wird man
für ihre Zerlegung anwenden müssen. Bis jetzt nimmt
alsäuren, aber Essigsäure kann z. B. auch sehr geeignet
wird man bei Nitrokörpern wegen der Empfindlichkeit
Alkali verzichten.

ls allgemeines Beispiel hierfür angeführt. BEILSTEIN und
Ester der isomeren Nitrozimtsäuren zu ihrer Trennung
Seite 1127), zerlegten diese, um zu den freien Säuren

zu kommen, mit alkoholischem Kali.[1] Da nach MÜLLER[2] hierbei aber immer stark gefärbte Nebenprodukte auftreten, welche die abgeschiedenen Säuren hernach verunreinigen, verseifte er sie mit einer ziemlich konzentrierten Lösung von Natriumkarbonat, was zu schwach gelben Produkten führte. DREWES[3] giebt dann an, daſs er, weil also Alkalien die Nitrogruppe angreifen, die Verseifung mit einem Gemisch gleicher Teile konzentrierter Schwefelsäure, Eisessig und Wasser vorgenommen habe, worauf sie sich glatt und in kurzer Zeit vollzog. Doch arbeitet man man FISCHER und KUZEL[4] besser so, daſs man 150 g des zerriebenen Esters in 375 ccm Wasser sehr gut verteilt, 750 g konzentrierte Schwefelsäure zugiebt, und energisch umschüttelt. In wenigen Minuten geht alles in Lösung, worauf man unter weiterem Schütteln noch 750 g konzentrierte Schwefelsäure zusetzt, und bald die Nitrozimtsäure rein weiſs auszufallen beginnt.

Jetzt kommt für Spaltungen nitrierter Ester auch noch das Aluminiumchlorid in Betracht.

Die Aufgabe, von zwei veresterten Karboxylgruppen einer zweibasischen Säure nur die eine zu verseifen, werden wir auf sehr verschiedene Art gelöst sehen. Wenn, wie FRIEDLÄNDER und MÄHLY[5] fanden, eine Verseifung des Dinitrozimtsäureesters von der Konstitution

$$NO_2-C_6H_4-CH=C<^{NO_2}_{COO.C_2H_5}$$

durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren nicht gelingt, weil erstere ihn unter Braunfärbung zersetzen, letztere ihn glatt in Paranitrobenzaldehyd und Hydroxylamin spalten, so gelingt dieses vielleicht nach einer neueren Methode. Sonst sind wohl kaum unspaltbare Ester bekannt.

Mit Gesetzmäſsigkeiten bei Spaltung von Estern hat sich V. MEYER beschäftigt.

Auf Seite 540 finden wir das Nähere über sein Gesetz, demzufolge, wenn die beiden Orthostellungen in einer substituierten Benzoesäure neben dem Substituenten durch Radikale wie NO_2, CH_3, COOH, Br u. s. w. besetzt sind, die Säure durch Alkohol und eine Mineralsäure nicht esterifizierbar ist. Im Anschluſs daran hat er[6] später auch die Verseifbarkeit solcher isomerer Ester geprüft.

Wird somit die Esterbildung dadurch erschwert, daſs die Raumerfüllung zweier benachbarter Radikale den Zutritt der Alkyle verhindert, so kann man annehmen, daſs diese, wenn sie einmal gewaltsam eingeführt worden sind, wiederum durch die Nähe jener benachbarten Radikale vor weiteren Angriffen geschützt werden. Zufolge dieser Erwägung sollen Ester der Säuren

---

[1] *Ann.* 163. 129. — [2] *Ann.* 212. 128. — [3] *Ann.* 212. 150.
[4] *Ann.* 221. 265. — [5] *B.* 16. 850.
[6] *B.* 28. 1262.

COOH
R R ,

rig erzeugen lassen — wenn einmal gebildet — auch viel
bar sein als ihre leicht darstellbaren Isomeren. Diese sich
ergebende Schlufsfolgerung hat die experimentelle Prüfung
igt. Hierzu dienten die beiden Chlornaphtoesäuren, welche
den bei der Esterifizierung verhalten:

Cl
C COOH
*

II. COOH
Cl .

hält sich gleich einer o-o-disubstituierten Benzoesäure, indem
Stern bezeichnete Kohlenstoffatom wie ein in o-Stellung be-
uent wirkt: sie gab mit Alkohol und Salzsäure in der Kälte
Die Säure II dagegen, bei welcher nur einer der Orthoplätze
oxyl besetzt ist, gab in der Kälte leicht und glatt mehr als

n wurden in ihre Äthylester übergeführt, und zwar Säure I
rsalzes, Säure II mit Hilfe von Alkohol und Salzsäure, und
ungsgeschwindigkeit in der Art bestimmt, dafs 0,7 g jedes
in 9,1 ccm Alkohol, gelöst mit einer Lösung von 1,71 g
ccm Alkohol vermischt, und beide Verseifungsgemische im
ade von 12° zwei Stunden stehen gelassen. Nach der als-
Verdünnung mit Wasser wurde der unangegriffene Ester mit
und die durch die Verseifung gebildete Säure aus der an-
g des Kaliumsalzes ebenfalls mit Äther extrahiert. Ester I
r Wege keine wägbare Menge Säure, Ester II 0,5 g Säure.
gt, dafs der sich schwerer bildende Ester auch bei weitem
wird als der isomere.
leichen Ergebnisse führte die Untersuchung der beiden Oxy-
r Formel

OH
C COOH
*

und

COOH
OH ,

rste bei 0° keinen, die zweite dagegen ca. 90% Ester giebt.
V. Meyer auf die Untersuchungen von Brühl (siehe
elcher bei symmetrischen Dikarbonsäuren, wie Kampfersäure,
iert hat: eine unsymmetrische Dikarbonsäure, welche durch

a.COOH
b.COOH

möge durch Alkohol und Salzsäure in ihren sauren Ester
en, und der so entstehende saure Ester möge die Formel

ydroekgoninmethylesters mit Wasser unter Abspaltung des Säure.

nach EINHORN und MEYENBERG[1] auch der Hexahydro-ester

H_2, H_2, H_2, H_2, H, NH_2, H, $COO-C_2H_5$

mit der 10fachen Menge Wasser unter Rückfluſs auf dem aufe von 12 Stunden völlig verseift. In gleicher Art wird auch der Hexahydrodimethylparaamidobenzoesäureester

die Haloidverbindungen der aliphatischen Reihe als Haloid-igen Alkohole auf, so finden wir auch hier die leichte Spalt-asser in Alkohol und Haloidsäure. So erhitzte NIEDERIST[3] id mit 400 ccm Wasser 8 Stunden im geschlossenen Raum nd erhielt in fast theoretischer Ausbeute die entsprechende lalkohol und Jodwasserstoffsäure. Beim Jodallyl führt schon flufskühler zum quantitativen Zerfall.

$$=CH-CH_2J + H_2O = CH_2=CH-CH_2.OH + HJ.$$

ten BUCHMANN[4] sowie THOMSEN,[5] daſs auch Monochlor-vieltägiges Kochen mit Wasser in Oxyessigsäure, also Glykol-ure übergeht. Wie aber später HÖLZER[6] angab, geht die eichter vor sich, wenn man dem Gemisch noch gepulverten Ich möchte meinen, daſs sich in ähnlichen Fällen gefälltes weit besser bewähren wird. Ätzkak ist nicht anwendbar, lsäure sogleich zu Diglykolsäure kondensiert, also mit seiner irkung sich zugleich seine kondensierende Kraft geltend

$$+ CaCO_3 + 2H_2O = \left(CH_2<^{OH}_{COO}\right)_2 Ca + CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

ſs er 500 g Monochloressigsäure in 4 Litern Wasser löste, 560 g sehr fein gepulvertem Marmor versetzte, und die ckfluſskühler erhitzte.

des Calciumkarbonats löst sich ungefähr die Hälfte des-lte, die andere Hälfte beim Erhitzen, welches so lange fort-ufs, bis die Kohlensäureentwickelung gänzlich aufgehört hat, erfordert. Nach beendeter Gasentwickelung erstarrt der Erkalten zu einem Krystallbrei, und es lassen sich mehrere ystallen unterscheiden. Die obere Hauptschicht besteht aus asserhaltigem Calciumglykolat $Ca(C_2H_3O_3)_2 + 4H_2O$. Dar-

— [2] *D. R.-P.* 82441. — [3] *Ann.* 196. 350. — [4] *B.* 4. 340. 3. — [6] *B.* 16. 2955.

unter befindet sich eine Schicht von wasserfreiem Calciumglykolat $CaC_2H_2O_3$. Die unterste Schicht besteht aus einem Doppelsalz von Chlorcalcium und Calciumglykolat $CaClC_2H_3O_3 + 3H_2O$. Man stellt aus diesen Salzen das wasserhaltige Calciumsalz her, um mit einer grofsen Menge einer einheitlichen Substanz zu arbeiten. Dazu wird der Kolben wieder erwärmt, bis das wasserhaltige Salz gelöst ist, dann wird filtriert und der Rückstand mehrmals mit Wasser gekocht. Die Filtrate werden vereinigt. Man erhält auf diese Weise eine grofse Quantität Lösung von Calciumglykolat, welches in einigen Tagen auskrystallisiert ist. Durch Abpressen kommt man zum festen Calciumglykolat, das aber noch reichlich Chlorcalcium enthält, welches man mit wenig Wasser aus ihm auszieht. Auf diese Art hat er 66,3 % der theoretischen Ausbeute an Calciumsalz erhalten, das er mit der berechneten Menge Oxalsäure zerlegte, weil ein Überschufs an ihr das nachherige Krystallisieren der Glykolsäure hindert.

Auch Häussermann und Beck[1] führten das Orthonitrobenzylchlorid durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von Calciumkarbonat in den bei 74° schmelzenden Nitrobenzylalkohol über. Danach erscheint es also nicht ausgeschlossen, dafs manche Spaltung von Haloidestern mittels Kochens mit Wasser mit oder ohne Überdruck durch Zugabe von Calciumkarbonat erleichtert wird, bezw. dafs auf diese Art mancher leicht spaltbare Ester, bei dem bisher ätzendes Alkali verwendet wurde, durch dieses Mittel wird zerlegt werden können.

Doch wird das unlösliche Calciumkarbonat wohl manchmal durch das lösliche Natriumkarbonat übertroffen werden. Wenn auch ursprünglich die direkte Verseifbarkeit[2] des o-Nitrobenzylchlorids $C_6H_4<^{NO_2}_{CH_2Cl}$ mit wässeriger Kalium- oder Natriumkarbonatlösung zum Alkohol bestritten worden war, haben doch später Söderbaum und Widmann[3] gezeigt, dafs man o-Nitrobenzylalkohol auf diesem Wege erhalten kann, wenn man ein Gemisch von 10 g o-Nitrobenzylchlorid, 8 g entwässertem Kaliumkarbonat und 150 ccm Wasser 4 Stunden am Rückflufskühler kocht. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit von nadelförmig auskrystallisiertem o-Nitrobenzylalkohol. Ausbeute etwa 50 %. Sie ersetzten damit die vorher ausgearbeitete Methode von Paal und Bodewig,[4] die aus dem Chlorid zunächst das o-Nitrobenzylacetat oder o-Nitrobenzylbenzoat durch 8—10stündiges Kochen des Chlorids mit essigsaurem oder benzoesaurem Natrium in wässeriger Lösung darstellten und dann die Ester mit siedender Schwefelsäure oder alkoholischer Kalilauge verseiften. Die Ausbeute soll bei der Darstellung von o-Nitrobenzylbenzoat quantitativ sein, bei dem Verseifen des Benzoats 60—70 % der theoretischen Menge betragen und dürfte somit im Ganzen, da bei dem Umkrystallisieren des Benzoats doch kaum ein Verlust zu vermeiden ist, auf 60 % der theoretischen Menge, d. h. etwa 53 % des angewendeten o-Nitrobenzylchlorids geschätzt werden können. Die Ausbeute bei dem Acetate ist schlechter. Dafs man aber durch direktes Verseifen mit Sodalösung zu so gut wie

---

[1] *B.* 25. 2445. — [2] *D. R.-P.* 48722. — [3] *B.* 25. 3291.
[4] *B.* 25. 2961.

.usbeuten kommt, wenn man nicht bis zum Kochen
ᵢrhitzt, ist dann wieder durch ein Patent[1] bekannt geworden.
rseifungstemperatur wurden 85° festgestellt, und ferner wurde
ᵌ Reaktion erst dann versagt, wenn man unter 70° herunter-
endet eine 5—10prozentige Karbonatlösung. Durch Ver-
Konzentration nach oben oder unten wird lediglich die
Verseifung beeinflufst. Für das Gelingen der Reaktion ist
jederzeit die Karbonatlösung und das geschmolzene Chlorid
ſs innigste miteinander gemischt werden. Aufserdem empfiehlt
ırstoff der Luft bei der Verseifung möglichst auszuschliefsen.
-Nitrobenzylchlorid verhält sich beim Verseifen das o-Chlor-

Nitrobenzylchlorid läfst sich auch der Essigsäurenitrobenzyl-
)benzylacetat,[2] und zwar schon durch eine äquivalente Menge
Dazu wird das Acetat entweder direkt oder nach vorheriger
ıol mit einer verdünnten wässerigen Lösung der äquivalenten
Rückflufskühler bis zur völligen Verseifung gekocht.

onstigem besonders empfindlichen Ausgangsmaterial wird man
r Alkalien Salze anwenden, die vielleicht stärker als Calcium-
ıchwächer als Natriumkarbonat wirken müssen. Befinden sich
Körper sowohl an Sauerstoff- wie an Stickstoffatomen Acetyl-
den wohl die am Sauerstoff sitzenden Gruppen die leichter
d wird das Abspalten durch entsprechende Verseifungsmittel
So verhält es sich mit dem Diacetylindoxyl.[3] Man kann
direkt nicht darstellbaren Monoacetylderivat

-CO—CH₃ N—CO—CH₃

:CH + H_2O = [Benzolring] CH + CH_3—COOH

—CO—CH₃ C—OH

man als Verseifungsmittel so gelinde Mittel, wie neutrales
lfit oder Natriumphosphat in Anwendung bringt. Man trägt
gevulvertes Diacetylindoxyl in eine Auflösung von $1^1/_2$ Teilen
20 Teilen Wasser ein, und erwärmt die Suspension unter
ıuf 70°. Allmählich tritt Lösung ein und bald beginnt das
at sich in Nadeln abzuscheiden. Nimmt die Abscheidung
so unterbricht man die Reaktion. Mit Natriumphosphat läfst
.ren folgender Art ausführen. In seine 5prozentige Lösung
₀ Diacetylindoxyl ein. Die Mischung wird unter Rühren
ı am Rückflufskühler zum Sieden erhitzt und die erhaltene
a noch vorhandenen geringen Mengen an unverseiftem Produkt
ıf aus dem Filtrat das Monacetylprodukt auskrystallisiert.

28046. — [2] *D. R.-P.* 104360.
08761.

Alkalien.

a) Ammoniak.

Ammoniak wird zur Verseifung von Fetten nicht verwendet, weil es diese nur sehr unvollständig ermöglicht. Zur Spaltung von Estern ist es unbrauchbar, weil es bei ihrer Zerlegung nicht die zugehörige Säure, sondern deren Amid liefert, also beim Essigester z. B. Acetamid,

$$CH_3—COO.C_2H_5 + NH_3 = CH_3—CO.NH_2 + C_2H_5.OH,$$

wie LIEBIG[1] festgestellt hat.

Ausnahmen sind hier kaum bekannt. Jedoch machten EINHORN und KONEK[2] die merkwürdigen Beobachtungen, dafs R-Ekgoninmethylester, wenn man ihn mit konzentriertem wässerigem Ammoniak einige Stunden im Einschlufsrohr auf 90—100° erhitzt analog der entsprechenden L-Verbindung in R-Ekgonin und Methylalkohol gespalten wird. Wenn man den Methylester jedoch mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol 10—16 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so resultiert nach dem Eindunsten ein Öl, welches aus einem Gemenge von unverändert gebliebenem Methylester und entstandenem R-Ekgoninäthylester besteht. Da das Goldsalz des Methylesters leichter in Wasser löslich ist als das Aurochlorat des Äthylesters, so scheidet sich letzteres auf Zusatz von Goldchlorid zur angesäuerten Lösung des Reaktionsproduktes sofort in hellgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 153° ab, während das Goldsalz des R-Ekgoninmethylesters bei 172° schmilzt. Zur Bestätigung der auffallenden und auf Massenwirkung zurückzuführenden Thatsache, dafs äthylalkoholisches Ammoniak einen Methylester in den Äthylester überzuführen vermag, haben sie zur Kontrolle nach der üblichen Salzsäuremethode aus R-Ekgonin den Äthylester bereitet. Das aus demselben dargestellte Goldsalz schmilzt ebenfalls bei 153°. Nach diesen Vorversuchen haben sie schliefslich das R-Ekgoninamid erhalten, als sie den R-Ekgoninmethylester mit möglichst konzentriertem, methylalkoholischem Ammoniak 8—10 Stunden lang auf 140—150° im Einschlufsrohr erhitzten.

b) Bleioxyd (Silberoxyd).

Die Verseifung der Fette mit Bleioxyd ist uralt bekannt, und führt zu den Bleipflastern (fettsaurem Blei). Sie ist von SCHEELE[3] zur Darstellung des von ihm entdeckten Glycerins benutzt worden, und ist diese Methode lange Zeit im Laboratorium gebräuchlich geblieben. Das durch Kochen des Fettes mit Bleioxyd und Wasser erhaltene Pflaster trennt man von der wässerigen Flüssigkeit, entfernt etwas gelöstes Blei durch Schwefelwasserstoff, und erhält das Glycerin durch Eindampfen des Filtrats.

Auch andere Ester verseift es. So löst nach FEHLING[4] Bernsteinsäureester beim Erwärmen anfangs 10% Bleioxyd, und schliefslich scheidet sich bernsteinsaures Blei ab, während Alkohol überdestilliert.

---

[1] *Ann.* 9. 130. — [2] *B.* 26. 969. — [3] CRELLS *Ann.* 2. 328.
[4] *Ann.* 49. 136.

.elt, als er das salzsaure Salz des Ammoniumhydrats des
ıit Silberoxyd behandelte, sogleich die freie Säure

$$).CH_3 + 2H_2O = C_5H_4N(OH)(CH_3)\text{—}COOH + HCl + CH_3.OH,$$

ebenfalls verseifend zu wirken vermag.

c) Bariumhydroxyd.

ung kocht man die Ester längere Zeit mit Barytwasser
und erhitzt, wenn die Temperatur nicht genügt, im Ein-
ıach beendeter Reaktion an Barium gebundene Säure
eine stärkere Säure ab und schüttelt sie, wenn sie nicht
man das Bariumsalz gewinnen, so entfernt man durch
ıerschufs des Barythydrats und dampft zur Krystallisation
en Alkohol gewinnen wollen, so treibt man ihn durch
ll im Wasserdampfstrom, über, und scheidet ihn aus dem
hlich zugegebene Pottasche ab oder schüttelt einen sich
ohol mit Äther aus.
ifte den Äthylindoxylsäureester durch Kochen mit alkoho-
, und erhielt die freie Äthylindoxylsäure durch darauf-
in weifsen Flocken.
·kt ohne Zweifel weniger zersetzend als Kali- oder Natron-
erseifung entstehende Säuren, welche dazu neigen, einmal
hlensäure abzuspalten, wenn sie auch mit letzteren eben-
ıg unter den nötigen Kautelen erhalten werden können,
hen werden. So teilte CONRAD[3] mit, dafs, wenn man den
ɜr mit konzentriertem alkoholischem Kali verseift, sich
ɹrlust Zimtsäure bildet

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_2H_5} + 2H_2O = C_6H_5\text{—}CH{=}CH\text{—}COOH + CO_2 + 2C_2H_5.OH.$$

ınd CRISMER[4] 10 g Ester mit 150 ccm Wasser und 18 g
igc Stunden am Rückflufskühler kochten, lieferte das er-
ɔeim Zersetzen durch Salzsäure die Benzalmalonsäure. Die
e beigemischte Zimtsäure konnte ihr durch Auskochen mit
ɔrm entzogen werden.

d) Calciumhydroxyd.

rhält sich wie Barytwasser. Die Schwerlöslichkeit des
ıfst aber die Anwendung des Barytwassers meist bequemer

[2] *B.* 14. 1743. — [3] *B.* 14. 620. — [4] *Ann.* 218. 133.

Fette lassen sich in offenen Gefäfsen mit Kalk verseifen, von dem 15 % nötig sind. MILLY zeigte dann 1831, dafs, wenn man sich geschlossener Gefäfse bedient, bei 10 Atmosphären Überdruck aber schon 2—3 % Kalk genügen, was geradezu eine Umwälzung in der damaligen Kerzenindustrie herbeiführte. Vielleicht mag ähnliches in Laboratorien bei sonstigen Estern angebracht sein.

e) Kalilauge und Natronlauge.

Bei Verseifungen ist Kalilauge im ganzen beliebter als Natronlauge, obgleich sie sich wohl gegenüber nicht zu kompliziert zusammengesetzten Estern in ihrer Wirkung gleich verhalten werden. Kalilauge bietet die Möglichkeit der Anwendung weit konzentrierterer Lösungen. Man verwendet wässerige und alkoholische Lösungen.

α) Wässerige Lauge.

Das beim Kochen mit wässerigen Laugen stattfindende Stofsen und Schäumen kann sehr lästig werden, und hat man kleine Mengen mit sehr konzentrierter Lauge, z. B. aus 1 Teil Wasser und 2 Teilen Kalihydrat, zu verseifen, so führt man das lieber im Einschlufsrohr bei etwa 100° aus. Hat man mit wässeriger Lauge am Rückflufskühler zu kochen, so thut man gut, der Flüssigkeit 10 % Alkohol zuzusetzen, wodurch das Schäumen sehr gering wird. Aber auch in diesem Falle kann ein Einschlufsrohr nötig werden, wenn nämlich die zu zerlegenden Ester so niedrig sieden, dafs die Lauge selbst unter Rückflufs nicht auf sie wirken kann.

Im allgemeinen wird bei Verseifungen mit Lauge gekocht, aber so manche Verseifung geht auch schon in der Kälte vor sich, namentlich bei richtig gewählter Stärke der Lauge, und wenn man alkoholische Lösungen vorzieht. Aus den erhaltenen Lösungen wird man zumeist die Säure durch eine Mineralsäure frei machen, worauf sie sich abscheidet oder ausgeschüttelt werden kann. Ist dieses nicht der Fall, so wird man etwa wie CONRAD verfahren, der mitteilt,[1] dafs die Darstellung der freien Säuren aus den hochmolekularen Alkylmalonsäureestern, wie sie auf dem Wege der Kondensation aus Acetessigester, Malonsäureester u. s. w. erhalten werden, erfahrungsgemäfs am besten auf die Weise geschieht, dafs man die verseifte Masse mit Essigsäure oder Salzsäure neutralisiert und alsdann durch Zusatz von Chlorcalciumlösung die Säure in Form ihres Calciumsalzes abscheidet. Aus dem ausgewaschenen meist krystallinischen Salz wird die Säure am besten durch Zusatz der auf das Calcium berechneten Menge Oxalsäurelösung frei gemacht. Filtriert man, nachdem man vorher längere Zeit gekocht hat, vom Calciumoxalat ab, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne ein und zieht den Rückstand behufs Trennung etwa noch vorhandener Oxalsäure mit Äther aus, so erhält man die betreffende Säure als weifse krystallinische Masse, die man durch Umkrystallisieren auf einen konstanten Schmelzpunkt bringen kann.

Die Stärke der Laugen wird sehr verschieden gewählt, und bei kompliziertem Ausgangsmaterial müssen sich Stärke und Temperatur nach dem

[1] *Ann.* 204. 132.

ecke richten, wie z. B. bei der Darstellung der Guajakol-
ratrolsulfosäure (siehe weiterhin) oder bei der Benzylmalon-
bonsäure

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{COO.C_2H_5}{COO.C_2H_5}}{COOH},$$

ıachherige Abscheidung des Spaltungsproduktes ebenfalls in
ıuszuführen ist.
ine mit 1 Mol. Ätzkali versetzte Lösung ihres Kaliumsalzes
stehen, so wird nach WISLICENUS[1] die eine der beiden vor-
uppen verseift. Ein etwa vorhandener Überschufs an Ätz-
sser Zeit durch Einleiten von Kohlensäure in saures Karbonat
n dieser Form durch Zusatz des vierfachen Volumens abso-
ısgefällt. Durch viel Äther wird hernach die

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{COO.C_2H_5}{COO.C_2H_5} + KOH = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{COO.C_2H_5}{COOK}}{COOK} + C_2H_5.OH$$

getrübt und ein sich allmählich ausscheidendes Kaliumsalz
ı dem Umkrystallisieren aus 90prozentigem Alkohol als
:aliumäthylorthokarbonsaures Kalium. Kocht man aber die
ɜsterorthokarbonsäure mit überschüssiger Kalilauge, bis der
ıtliche Geruch nach Äthylalkohol verschwunden ist, so
g konzentrierte Lösung später auf Zusatz von viel Schwefel-
:nzylmalonorthokarbonsäure

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH}}{COOH}$$

komplexe Säuren lassen sich manchmal also nur durch
nmter Konzentration unzersetzt aus ihren Estern gewinnen.
;EIT[2] beim Verseifen des Äthantetrakarbonsäuremethylesters
)onsäure, während BUCHNER,[3] als er 1 g Ester mit 4,5 ccm
spez. Gew. 1,2 $1^1/_2$ Stunden kochte, dann neutralisierte,
erte und ausätherte, die freie Äthantetrakarbonsäure krystalli-

Arbeiten in der Kälte kann bei solchen komplexen Säuren
auge Veranlassung zur Entstehung abweichender Produkte
ɜ KNORR[4] 4 Teile Diacetbernsteinsäureester mit 5 Teilen
25 % Gehalt an NaOH 8 Tage in der Kälte stehen liefs,
ıure und Alkohol. Als er aber denselben Ester in etwas
:rechneten Menge 3prozentiger Natronlauge löste und die
ge sich selbst überliefs, zerfiel er in Alkohol, Kohlensäure
)n

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{-CH-COO.C_2H_5}{-CH-COO.C_2H_5} + 2H_2O$$

$$= 2C_2H_6O + 2CO_2 + CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3.$$

ɪ. — [2] *Ann.* 214. 72. — [3] *B.* 25. 1158. — [4] *B.* 22. 169.

$$H_3{<}^{O.CH_3}_{\substack{O.CH_3\\SO_3H}} + H_2O = C_6H_3{<}^{OH}_{\substack{O.CH_3\\SO_3H}} + CH_3.OH.$$

a Wege kann man aus der Brenzkatechindiäthylsulfosäure die oäthylsulfosäure gewinnen. Dazu werden z. B. 10 kg brenz-lfosaures Kalium mit 11 kg 20prozentiger Kalilauge 3 bis itoklaven auf 180—200° erhitzt. Die Säure ist so leicht in Alkohol löslich, dafs man sie kaum in Krystallen, sondern up erhält. Durch Aussalzen ihrer wässerigen Lösung kommt rem verhältnismäfsig schwerlöslichen Natriumsalz C_6H_3.OH.
Hier ist also die Stärke der Kalilauge so zu wählen ge-icht gleichzeitig die Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzt.
löste in einer geräumigen Schale 500 g Kali in 200 ccm s 400 g Äthylacetbernsteinsäureester in kleinen Portionen peratur hielt er zwischen 120 und 126°. Der abgespaltene ıfte, und als die letzte Portion nach 15 Minuten eingegossen rseifung beendigt. Nun ward nach Zugabe von Wasser mit ıtersäure ganz schwach angesäuert und die Flüssigkeit mit nitrat enthaltenden Lösung ausgefällt. Das abfiltrierte und alz wurde noch feucht genau mit Schwefelsäure wieder zer-ltrat vom Bleisulfat hinterliefs nach dem Eindampfen 50% Äthylbernsteinsäure.
ER[2] verseift man den Indoxylsäureester am zweckmäfsigsten in geschmolzenes Ätznatron von ca. 180° einträgt. Säuren ı so erhaltenen gelben Salz die Indoxylsäure als einen fast er schwer löslichen Niederschlag aus.

β) Alkoholische Lauge.

ert von Lösungsmitteln haben wir früher (Seite 135) aus-sen, und weil alle Ester so gut wie unlöslich in Wasser sind, n man alkoholische Lösungen benutzt, beim Verseifen zumeist . Doch übertrifft Natriumalkoholat wiederum manchmal die ugen noch bedeutend an Brauchbarkeit. Verseift man mit ıge, so kann man hernach den Überschufs des Alkalis durch Karbonat abscheiden. Man kommt bekanntlich zu sehr starker ıge am besten so, dafs man Kali oder Natron in recht wenig diese Lösung in Alkohol giefst, da sie sich direkt im Alkohol n. Die Verseifung der Fette z. B. mit wässeriger Kali- oder ı das Kochen von Seife, ist im Laboratorium in Glasgefäfsen nens kaum ausführbar, auch erfordert es sehr viel Zeit. Da-durchaus nicht mühevolle, in kürzester Frist beendete Ope-n im Anschlufs an zahlreiche Versuche des Verfassers z. B. ler Art behandelt. 1250 g von ihm werden auf dem Wasser-ı und in 1,5 Liter 96prozentigen Alkohol gegossen, der sich Liter fassenden, auf einem Strohkranz stehenden Kolben be-alls vorher auf dem Wasserbade erhitzt war. Inzwischen werden

. — [2] *B.* 14. 1743.

400 g Kalihydrat in Stangen mit wenig Wasser übergossen, in dem sie sich unter starker Wärmeentwickelung lösen. Diese heifse Lösung wird nur allmählich wegen der eintretenden sehr heftigen Reaktion unter Schütteln zur Fettlösung gegeben, und ist die letzte Portion zugesetzt und wiederum gut umgeschüttelt, so ist ohne äufsere Wärmezufuhr auch die Verseifung vollendet, wie die Wasserlöslichkeit des Kolbeninhalts beweist.

Fette mit alkoholischem Kali zu verseifen, ist natürlich schon früher unternommen worden. So wurden im Jahre 1852 die erhaltenen Produkte sehr genau von DUFFY,[1] von BOUIS[2] und anderen untersucht. Nach den neueren Angaben von HENRIQUES[3] lassen sie sich auch bei gewöhnlicher Temperatur verseifen, wenn man sie in Portionen von etwa 4 g in Petroläther löst, 25 ccm normal alkoholische Kalilauge zufügt und das Gemisch über Nacht stehen läfst (siehe auch beim Natriumalkoholat).

Nach BUCHNER und PAPENDIECK[4] gelingt die Isolierung der Pyrazolin-3-5-dikarbonsäure aus ihrem Ester am besten, wenn man ihn mit methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte verseift, wobei sich das Kaliumsalz der Säure, das in Wasser leicht löslich und sehr zersetzlich ist, in fester Form ausscheidet. Auch PECHMANN verseifte den Ester der *αα*-Dibenzylacetondikarbonsäure durch alkoholisches Kali in der Kälte.

Kocht man nach KAY[5] Dibenzanilid am Rückflufskühler mit alkoholischem Kali, oder erhitzt man es mit wässerigem Kali etwa 4 Stunden auf 120—125°, so wird nur eine Benzoylgruppe herausgenommen, wie die Menge des verbrauchten Kalis zeigt, wobei das noch vorhandene überschüssige Kali durch Titration bestimmt wurde. Beide Benzoylgruppen werden dagegen abgespalten, wenn man das Dibenzanilid 3—4 Stunden mit alkoholischem Kali unter Druck auf 125—130° erhitzt.

Als PAAL und HOFFMANN[6] den Isoamylmalonester $C_5H_{11}-CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{COO.C_2H_5}{COO.C_2H_5}$ mit alkoholischem Kali zu verseifen versuchten, erstarrte die Mischung zum Kaliumsalz der Isoamylmalonestersäure $C_5H_{11}-CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{COOK}{COO.C_2H_5}$. Die vollständige Verseifung des ursprünglichen Esters gelang ihnen durch mehrstündiges Kochen mit überschüssiger konzentrierter Kalilauge, wo beim Erkalten sich das isoamylmalonsaure Kalium $C_5H_{11}-CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{COOK}{COOK}$ krystallinisch abschied. Hier ist also im Gegensatz zur vorangehend beschriebenen Spaltung des Dibenzanilids mit wässeriger Kalilauge die stärkere Wirkung erzielt.

Halbverseifungen von Estern, wie die zuletzt angeführte, bereiten oft Schwierigkeiten an sich und weiter auch dadurch, dafs gleichzeitige Abspaltung von CO_2 droht. So geben BROWN und WALKER[7] an, dafs die Halbverseifung des Dimethylmalonsäureesters unter gewöhnlichen Bedingungen gar nicht ausführbar ist, denn wenn man zu einer alkoholischen Lösung des Diäthylesters die berechnete Menge alkoholisches Ätzkali auf einmal setzt oder langsam hinzugiebt, wird stets die eine Hälfte der Estermenge vollständig verseift,

[1] *J. pr. Ch.* 1. 58. 358. — [2] *J. pr. Ch.* 1. 72. 309.
[3] *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1895. 721. — [4] *Ann.* 273. 236. — [5] *B.* 26. 2854.
[6] *B.* 23. 1497. — [7] *Ann.* 274. 48.

ıre unangegriffeu bleibt, und vom Äthylkaliumsalz erhält man ıngen. Man gelangt aber zum Ziele durch Verwendung von Kalilösung bei niedriger Reaktionstemperatur. Dazu werden ethylmalonat in 1,5 Liter 95prozentigem Alkohol gelöst, und zu ;ühlten Lösung eine ebenfalls eisgekühlte Lösung von 8 g Ätzrtel der für die Halbverseifung berechneten Menge, in 200 ccm mrühren auf einmal zugegossen. Man läſst über Nacht stehen, wobei keine Abscheidung von Dikaliumsalz stattfinden soll, en Alkohol aus dem Wasserbade ab. Der Rückstand wird m Wasser behandelt, worauf sich der Überschuſs des Esters t. Die wässerige Lösung wird zu seiner völligen Entfernung geäthert, worauf die Lösung das Äthylkaliumdimethylmalonat ımkarbonat und nur Spuren Dikaliumdimethylmalonat enthält.

gleicher Weise wieder mit 8 g Ätzkali bei 0° behandelte ıeute Mengen von Äthylkaliumdimethylmalonat, und wird ər Operationen wiederholt, bis aller Diäthylester in das Äthylgeführt ist.

ı und GOLDSTEIN [1] verseiften den Phenylmethylmalonsäureester

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ COO.C_2H_5 \end{matrix}$$

holische Lösung mit den berechneten Mengen von in Alkohol n und Wasser, wodurch sie also mit alkoholischer Natronlauge dem Wasserbade erwärmt wurde. Trotz dieses vorsichtigen das in weiſsen glänzenden Blättchen ausfallende Natriumsalz ıtigkeit, mit welcher die Säure Kohlensäure abspaltet, nicht saurem Natrium. Es wird filtriert, die Lösung mit verelsäure zersetzt und wiederholt ausgeäthert. Der Äther öldurchtränkte Krystallmasse von Phenylmethylmalonsäure. ıng des Phenylbenzylmalonsäureesters nach dem gleichen Ver- r Natriumkarbonat und benzylphenylessigsaures Natrium die ɔntsprechend der Gleichung

$$\begin{matrix} {}_5 \\ {}_2 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} + 3\,NaOH$$

$$= Na_2CO_3 + 2\,C_2H_5.OH + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\!\!>CH-COONa.$$

eiu Fall von Verseifung eines Esters, der die Cyangruppe ɪRICK [2] mitteilt. Er hatte den α-Cyanzimtsäureester

$$C_6H_5-CH{=}C<\!\!\begin{matrix} CN \\ COO.C_2H_5 \end{matrix}$$

daſs die Cyangruppe dabei unangegriffen blieb, und fand, daſs nit wässerigen Säuren und Alkalien nicht auszuführen war. zu Versuchen mit normaler alkoholischer Kalilauge über, die n, während stärkere Lösungen auch hier vergeblich angewendet äquivalenten Menge der Normallösung fügte er 10 g Ester,

— [2] *J. pr. Ch.* 2. 45. 506.

kalis auf den Zucker so viel verdünnte Schwefelsäure zu-
›erführung des verwendeten Natriums in saures Natrium-
›abei empfiehlt es sich, die Verdünnung der Schwefelsäure
nehmen, daſs man zunächst die erforderliche Menge konzen-
re abwägt, und dann ebensoviel Kubikzentimeter Wasser
· zur Herstellung des Äthylats Alkohol verwendet war.
dungen von Zuckern verseift worden, so kann man die
mit Äther ausschütteln. Man versetzt dazu die nicht
it etwa der gleichen Menge von ihm, worauf meist gute
holisch-wässerigen Schicht von der Ätherschicht eintritt.
sionsbildung setzt man zu ihrer Aufhebung noch weiteren
Äther thut man gut hernach mit Wasser zu schütteln, um
es Alkoholgehalts mit übergangene Substanzen wieder zu
ursprünglichen durch das Waschwasser verdünnten Lösung
chwefelsäure durch weitere Natronlauge und zum Schluſs
onat ab, wobei die Flüsssigkeit, wenn es sich um Zucker
alisch werden darf. Zur möglichsten Entfernung des
sich bereits auszuscheiden beginnt, gieſst man sie in das
n Alkohol, und läſst über Nacht stehen, worauf man das
d weiter behandelt. Die Verseifung von 5 g reinem
at nach diesem Verfahren lieferte den Traubenzucker glatt
rück.

scheint mir sehr empfehlenswert zur Abscheidung
n vielen empfindlichen Körpern, die im acylierten
igt werden, da sie bequem und zuverlässig ist,
ohollöslichen Verbindungen noch leichter hand-
d.

d OBERMÜLLER[1] Salol (Salicylsäurephenylester) mit Natrium-
Art, wie sie es für Fette angegeben haben (siehe gleich
, bekamen sie Salicylsäureäthylester und Phenol, und ersterer
lauge weiter zerlegt werden. Die Verwendung von Natrium-
te zum Salicylsäureamylester. Ihre Methode der Fett-
en sie[2] folgender Art. Die Verseifung findet bei gewöhn-
schnell und vollständig statt, wenn man eine Lösung von
rat, chinesischem Wachs oder anderen Fettsäureestern in
oder Äther mit Natriumalkoholat versetzt, oder zu einer
in den genannten Lösungsmitteln Alkohol hinzufügt, und
Natrium einträgt. Es scheidet sich hierbei im Verlaufe
n leicht filtrierbarer Niederschlag ab, welcher die Seifen
iten mit metallischem Natrium überzieht er das letztere
zu Zeit durch Schütteln, wobei er nicht leicht abfällt,
Während 1 kg Wollfett sonst z. B. nur durch 20stündiges
schüssiger alkoholischer Kalilauge verseift werden kann,
iesem Verfahren nur 50—60 g Natrium, kaum mehr als
enge, und ist die Zerlegung schon beim Stehen in der
en vollendet. Im Filtrat von der Seife hat man in diesem
in und Isocholesterin.

[2] *D. R.-P.* 55057, siehe auch *Ch. Z.* 1900. 814 u. 845.

;öhreninhalt bestand alsdann aus zwei etwa gleich grofsen
en, von denen die obere gröfstenteils Bromäthyl war. Das
wurde mit etwas Wasser verdünnt, mit überschüssiger, fester
darauf durch Wasserdampf das Bromäthyl und unveränderter
indem bei dieser Art der Verseifung nicht unbeträchtliche
ıangegriffen blieben, welche bei erneuter Behandlung mit
ıre weitere Quantitäten der beiden Säuren lieferten, deren
ıdann ausführen liefs.

b) Jodwasserstoffsäure.

ffsäure ist seit langem zur Abspaltung von Methyl bezw.
ıoxyl- und Äthoxylgruppen verwendet worden. So giebt
dafs, wenn man milchsaures Äthyl mit Wasser und Zweifach-
ır mit sehr konzentrierter wässeriger Jodwasserstoffsäure (die
erer Konzentration wirkt bei 100° noch nicht ein) erhitzt,
yl als schweres Öl ausscheidet, das durch Destillation leicht
ɔn ist, während man andererseits Milchsäure erhält. LADEN-
:RKUS[2] fanden, dafs, wenn man Anethol $C_6H_4<^{O.CH_3}_{C_3H_5}$ mit
re vom Siedepunkt 127° bis zum Sieden der Mischung am
ɜrhitzt, ohne die Flüssigkeiten vorher gemischt zu haben, mit
ıff durch den Kühler ein Öl übergeht, das man durch Leiten
einen abwärts gerichteten Kühler gewinnen kann. Es erweist
yl, und der Rückstand ist Allylphenol.
[3] zeigte, dafs, wenn man in Gaultheriaöl einen Strom von
ıitet, er unter Wärmeentwickelung absorbiert wird. Nach
ırstarrt die Flüssigkeit krystallinisch. Erwärmt man die von
abgegossene Flüssigkeit im Wasserbade, so destilliert eine
die sich als Jodmethyl erweist. Die Krystalle sind Salicyl-
ist Gaultheriaöl Salicylsäuremethylester. In gleicher Weise
damals, Benzoesäuremethylester und Valeriansäureäthylester

c) Salzsäure.

:R[4] soll zwar die Salzsäure, abgesehen von der noch weniger
vasserstoffsäure, die ungeeignetste von den Halogenwasserstoff-
eifen sein, sie findet aber trotzdem nicht selten Verwendung.
manchmal schon bei schwachem Erwärmen.
:ELOT[5] wird schon mitgeteilt, dafs er, als er Essigsäureester,
u. s. w. mit rauchender Salzsäure 106 Stunden auf 100° er-
:ende Säure und Chloräthyl erhalten habe.
und KEHRER[6] verseiften den Diäthylester der Acetonylaceton-
$_2COO.(CH_2)_2.CO.(CH_2)_2.CO.(CH_2)_2.COOC_2H_5$ durch kurzes
ınzentrierter reiner Salzsäure auf dem Wasserbade. Der je

326. — [2] *Ann.* 141. 263. — [3] *Ann.* 125. 13.
179. — [5] *J. B.* 1853. 503. — [6] *B.* 28. 918.

d) Schwefelsäure.

ıng des Acetylparaamidotriphenylkarbinols behufs Abspaltung
ə führt man nach BAEYER[1] am vorteilhaftesten so aus, daſs
ıessig gelösten Körper in heiſse verdünnte Schwefelsäure all-
, bis zum Eintritt völliger Lösung kocht, und die Base schlieſs-
ıiak fällt.

ıd MOLL[2] verseiften das Diacetyldinitrobrenzkatechin so, daſs
konzentrierter Schwefelsäure lösten, worauf auf Wasserzusatz
›brenzkatechin ausfiel.

ւ und BODEWIG[3] fanden in der Schwefelsäure das geeignetste
›altung der Benzoylgruppe, und kochten zur Gewinnung von
lalkohol das durch Einwirkung von Natriumbenzoat ($1^1/_2$ bis
›obenzylchlorid (1 Teil) erhaltene Nitrobenzylbenzoat mit 50 pro-
əlsäure 3—4 Stunden am Rückfluſskühler (siehe Seite 1142).
ırch Kalilauge nicht verseifbaren Estern sollte der neutrale
Tetramethylbernsteinsäure

$$\begin{array}{l} C(CH_3)_2\text{—}COO.C_2H_5 \\ | \\ C(CH_3)_2\text{—}COO.C_2H_5 \end{array}$$

trifft dieses nach den Angaben von AUWERS[4] nicht zu, er wird,
ır langsam wohl durch alkoholisches Kali verseift, allerdings
rozeſs viel schwieriger als beim Dimethylester. Jedoch auch
ər verseift mäſsig konzentrierte Schwefelsäure mühelos, indem
ıen Quantitäten hier die Zerlegung in kurzer Zeit beendet ist.
ı Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure verseiften MACKENZIE
den Hexamethylentetrakarbonsäureester und kamen zur ent-
äure. Ähnliche Säureester verseiften BISCHOFF und MINTZ[6]
ure allein. 2 Teile von diesen wurden mit 1 Teil konzentrierter
die mit 1 Teil Wasser verdünnt war, im Rundkolben am Rück-
lange auf 150—170° erhitzt, bis eine Probe der Reaktions-
ıli ohne Rückstand löslich war, was meist nur kurze Zeit er-
mit ihrer Art der Verseifung waren bei diesem komplexen
ːial stets Nebenreaktionen verbunden.

ifung des Salicylglykolsäureesters,[7] dessen Empfindlichkeit gegen
ıerer Temperatur wir bereits Seite 1160 kennen lernten, gelingt
äuren, und zwar liegt die günstige Temperatur für die Verseifung
ger Schwefelsäure oder mit 25 prozentiger Salzsäure bei ca. 40°,
ərseifung mit Essigsäure (siehe weiterhin) zweckmäſsig bei 100°
löst dazu 10 kg Ester in 50 kg ca. 80 prozentiger Schwefelsäure,
Lösung etwa 1 Stunde auf 40°, wobei sie sich in einen Krystall-
Säure verwandelt, den man umkrystallisiert. (Oder man mischt
ːers mit 200 kg ca. 25 prozentiger Salzsäure bei 40° mehrere
g durch. Hierbei wird aber nur ein Teil des Esters verseift,
von neuem mit Salzsäure behandelt werden.)

›8. — [2] *B.* 26. 2183. — [3] *B.* 25. 2963. — [4] *B.* 23. 650.
373. — [6] *Ann.* 292. 181. — [7] *D. R.-P.* 125989.

170—180° behandelt werden, wobei der Druck bis auf
steigt, im Laufe von 9 Stunden völlig in Fettsäure und

Aluminiumchlorid.

ɪANN und GATTERMANN[1] ist die Beobachtung gemacht worden,
iumchlorid, dessen synthetisierende Wirkung wir so ausführlich
kennen gelernt haben, Phenoläther sowie Säureester mit grofser
ltet. Man soll nach ihnen 10 g Anisol $C_6H_5—O.CH_3$ all-
g fein pulverisiertem Aluminiumchlorid versetzen, wobei eine
ıung eintritt, indem sich eine krystallisierte Doppelverbindung
Erhitzt man sie im offenen Kölbchen 3 Stunden im Ölbade
ntweicht Chlormethyl und im Kolben hinterbleibt ein in der
ender Rückstand, welcher aus dem Aluminiumsalz des Phenols
ıs ihm das freie Phenol zu gewinnen, versetzt man denselben
bei, da Aluminiumchlorid im Überschusse angewandt ist, eine
on eintritt, säuert mit Salzsäure an und nimmt das Phenol
Weil stets eine kleine Menge von Phenoläther unverseift
ieht man zur Trennung das Phenol der ätherischen Lösung
s Alkali und erhält es beim Ansäuern der alkalischen Lösung
ınde. Die Reaktion dürfte in folgender Gleichung ihren Aus-

$$3\,C_6H_5O-CH_3 + AlCl_3 = (C_6H_5O)_3Al + 3\,CH_3Cl\,.$$

reester lassen sich nach ihnen durch Erwärmen mit dem Chlorid
. So konnten sie z. B. aus Essigester, Bernsteinsäureester,
, Gaultheriaöl, Zimtsäureester, p-Nitrozimtsäureester durch Er-
miniumchlorid die freien Säuren meistens in guter Ausbeute
diese Ester ist die Methode zwar nicht von besonderer Wichtig-
gen, da für sie eine ganze Anzahl guter Verseifungsmethoden be-
erhin dürfte aber dieselbe gelegentlich z. B. bei nitrierten Estern
ein, wenn die anderen Methoden ihren Dienst versagen sollten.
Weise dieses Verfahren zu technischer Verwendung gelangt ist,
s folgenden auch für die Laboratoriumspraxis recht wertvollen
zumal sie die Anwendung von Einschlufsröhren zu umgehen

atischen Phenoläthern vom Typus des Anisols, Guajakols
ı. s. w. konnte man die Phenole bis zur Auffindung dieser
urch Erhitzen mit Jodwasserstoff, durch die Kalischmelze, sowie
ches Kali gewinnen. Bei Verwendung des Aluminiumchlorids
ittel bilden sich unter Entweichen von Halogenalkyl zunächst
elverbindungen, welche beim Zersetzen mit Wasser die freien
. Guajakol verseift man z. B. folgender Art. In 15 kg von
it Eiswasser gekühlt werden, trägt man allmählich 12 kg Alu-
ein, wobei zunächst keine Reaktion eintritt. Man nimmt das
ch dann aus dem Wasser heraus und läfst einige Zeit bei

ı31. [2] *D. R.-P.* 70718.

eitet man hierbei in stärkerer oder geringerer Verdünnung
renten Medium, als welche ebenfalls Benzol oder Schwefel-
ı. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung von Monoestern
einheit und Ausbeute.

ant z. B. 100 kg Brenzkatechindiäthyläther[1] $C_6H_4<^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5}$
l und setzt 80 kg wasserfreies Aluminiumchlorid hinzu. Zur
eaktion erwärmt man zunächst schwach, dann aber stärker
bade, bis keine Chlorwasserstoffsäure mehr entweicht. Die
die sich während der Umsetzung verdickt, übergiefst man
ser und etwas Salzsäure, destilliert das Benzol ab und treibt
Ionoäthyläther mit Wasserdampf über.

$$<^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5} + AlCl_3 = \left(C_6H_4<^{O}_{O.C_2H_5}\right)_3 Al + 3\,C_2H_5Cl.$$

B. Cyanide.

ung der Cyanide, d. h. ihre Überführung in die zugehörige
ioniak durch Aufnahme von 2 Mol. Wasser

$$CH_3{-}CN + 2H_2O = CH_3{-}COOH + NH_3$$

hen der Cyanide mit Alkalien und Säuren bewirkt werden.
aber dieser Prozefs beim Amid als Zwischenprodukt stehen,

$$CH_3-CN + H_2O = CH_3{-}CO.NH_2,$$

ses weiter in Säure und Ammoniak überführen mufs. Die
ethode hierzu finden wir ebenfalls weiterhin. Bei Anwendung
ıre kann man in Gegenwart von Alkohol sogleich zu dem
ıus dem Cyanid bildenden Säure gelangen.

eigt sich, dafs bei ringförmigen Atomkomplexen die Verseifbar-
ippe durch Nachbargruppen stark beeinflufst wird, ja geradezu
cht werden kann, während negative Gruppen sie hinwiederum
trafen Küster und Stallberg,[2] als sie die drei möglichen
säuren aus ihren Nitrilen, den Cyanmesitylenen, gewinnen wollten,
m Verseifen des zuerst von ihnen dargestellten Nitrils des
itrils auf auch hernach nicht überwundene Schwierigkeiten.
dieses Nitrils zur entsprechenden Säure konnte nämlich auf
eicht werden. Bei kurzem Kochen mit schwach verdünnter
: 3) blieb es unverändert, bei längerem Kochen traten aber
Harze auf, aus denen sich saure Bestandteile nicht isolieren
indiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf
ganz ohne Einwirkung, Weitersteigerung der Temperatur um
schon wieder zur Verharzung. Auch bei längerem Kochen
erschiedener Konzentration konnte weder in wässeriger noch

4852. — [2] *Ann.* 278. 208.

Ursache der Nichtverseifbarkeit, denn KÜSTER und STALL-
llte keinem der vor diesen Erfahrungen zu verseifen gesuchten
trile die allgemeine Formel

R— —R
CN

iter fanden sie, dafs sich die später von ihnen dargestellten

CH_3 CN H_3C CH_3 CN und CH_3 NC CN H_3C CH_3 CN

n die entsprechenden Säuren überführen liefsen. Doch schien
sich die Verseifbarkeit des β-Isodurylsäurenitrils ermöglichen
urch die Einführung anderer, namentlich negativer Atom-
lle von noch vorhandenen Wasserstoffatomen. In diesem Sinne
Nitro-β-isodurylsäurenitril untersucht, und in der That konnten
ie auch das zugehörige Dinitronitril verseift werden, jedoch
ing auch hier erst bei sehr energischer Einwirkung von statten.
ndem Kochen mit alkoholischem Kali entwickelte Nitro-β-iso-
zwar Ammoniak, auf Zusatz von Mineralsäure fiel aber nur
ch aussehende dunkle Schmiere aus, die nicht zu reinigen war,
Einwirkung von Alkali auf die Nitrogruppe an sich kaum
ten war. Besser gelang die Verseifung mit Säuren, am besten
er Salzsäure, die man bei 180—200° etwa 6 Stunden lang
Aufser der organischen Säure finden sich meist noch
gen ihres Amids vor, das in der Salzsäure gelöst bleibt,
ro-β-isodurylsäure $C_6H.(CH_3)_3.NO_2.COOH$ sich in Krystallen
s Amid erhält man aus der Lösung teils schon bei ihrem
Wasser, vollständig aber auf Sodazusatz.

Iesitylendikarbonsäurenitril von der Formel $C_6H.(CH_3)_3.(CN)_2$
n keiner Weise verseifen. Wohl aber gelang dieses wieder
o-β-isodurylsäurenitril $C_6.(CH_3)_3.(NO_2)_2.(CN)$ durch Erhitzen
er Salzsäure auf 200—210°. Vergeblich blieben auch die
iche mit dem Mesitylenkarbonsäurenitril $C_6.(CH_3)_3.(CN)_3$,
eines noch vertretbaren Wasserstoffatoms am Ringe über-
ir nitriert werden kann.

ifs an diese Versuche hat dann CAIN[1] gefunden, dafs aber
ellung der Nitrogruppe zur Cyangruppe auch an und für sich
rseifung erleichternde Wirkung von Einflufs ist, denn als er
arbonsäurenitril

$$\begin{array}{c} CN \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CH_2 \\ NO_2 \end{array}$$

in die zugehörige Säure überführen wollte, blieben die Verseifungsversuche so gut wie ohne Resultat. Erhitzt man das Nitril mehrere Stunden mit konzentrierter Salzsäure oder einem grofsen Überschufs von Eisessig und konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130—135°, so bleibt es unverändert; schon bei etwas höherer Temperatur wird der Rohrinhalt unter Verkohlung schwarz. Nur bei einigen mit Alkali angestellten Versuchen wurde eine aufserordentlich kleine Quantität einer Substanz erhalten, die in Ammoniak löslich war und aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden wurde. Ob sie aber eine Nitrosäure war, konnte wegen der geringen Substanzmenge nicht entschieden werden.

Manche Nitrile sind also, wie eingangs erwähnt wurde, so schwer angreifbar, dafs ihre direkte Überführung in die zugehörigen Säuren nicht gelingt, sondern dafs man sie direkt nur in das zugehörige Amid zu verwandeln vermag. Zu solchen schwerverseifbaren Nitrilen gehört z. B. das Nitril der Triphenylessigsäure,[1] welches von V. Meyer[2] etwa 50 Stunden ununterbrochen mit alkoholischem Kali gekocht wurde. Nach älteren Mitteilungen soll es sich hierbei in ein Polymeres verwandeln (siehe Seite 1182). Diese Angabe beruht jedoch vermutlich darauf, dafs damals nur eine Stickstoffbestimmung, nicht aber eine Kohlenwasserstoffbestimmung des Produktes ausgeführt wurde, worauf wir hier besonders hinweisen wollen, indem diese Verwechselung öfters vorkommen mag. Der Stickstoffgehalt beim Nitril und Amid ist nämlich nahezu derselbe, und so konnte eine Verschiedenheit der Zusammensetzung so nicht entdeckt werden. In Wirklichkeit ist der Körper also das Amid der Triphenylessigsäure.

$$(C_6H_5)_3.C-CN + H_2O = (C_6H_5)_3.C-CO-NH_2,$$

Denn in ihr Amid gehen selbst äufserst schwer verseifbare Nitrile bei der angegebenen Behandlung fast stets über. Nun bietet aber die ausgezeichnete Methode von Bouveault[3] ein Mittel, auch nicht direkt verseifbare Amide im Anschlufs an diese Reaktion in Säuren umzuwandeln,

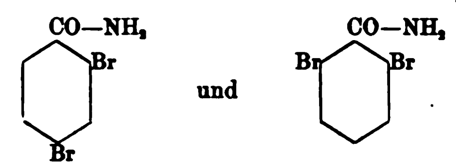
$$(C_6H_5)_3.C-CO-NH_2 + H_2O = (C_6H_5)_3.C-COOH + NH_3,$$

und nach diesem Verfahren gelingt die Darstellung der Triphenylessigsäure verhältnismäfsig leicht. So stellte sie denn Meyer aus dem Amid folgendermafsen dar: Je 0,2 g fein gepulvertes Amid wurden durch gelindes Erwärmen in 1 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Zu der in Eiswasser gekühlten Lösung läfst man eine eiskalte Lösung von 0,2 g Natriumnitrit in 1 g Wasser mittels eines Kapillarhebers ganz langsam einfliefsen. Sobald alles Nitrit zugeflossen ist, stellt man das Reagensglas in ein Becherglas mit Wasser und wärmt langsam an. Bei 60—70° beginnt infolge der Zersetzung

---

[1] *Ann.* 194. 260. — [2] *B.* 28. 2782. — [3] *B. Par.* 3. 9. 370.

tige Stickstoffentwickelung, die bei 80—90° beendet ist.
—4 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt (nicht
Abkühlen fügt man Eisstückchen zu und sammelt den
ıen gelben Niederschlag auf dem Filter. Zur Reinigung
e in verdünnter Natronlauge gerade gelöst und mit
htig ausgefällt. Sie scheidet sich in weifsen Flocken ab,
stallisieren.
hat die BOUVEAULTsche Methode, die nach ihrem Ent-
ann versagt, wenn das Nitril durch die Schwefelsäure
wie z. B. das Triphenylacetonitril von ihr nicht gelöst
dafs man das reine Nitril mit dem 25—30 fachen Gewicht
efelsäure eine Stunde lang auf 120—130° erhitzt. Hier-
tril ins Amid umgewandelt. Zu der erkalteten Lösung
ıe Menge Natriumnitrit, in möglichst wenig Wasser gelöst,
ichter, dessen Rohr in die Flüssigkeit hineinreicht, unter
ıgt, worauf die Mischung langsam auf dem Wasserbade
chdem die Gasentwickelung beendigt ist, giefst man die
s Wasser, wodurch in vielen Fällen die Säure ausgeschieden
ıprodukte können bei dieser Methode die Säureamide isoliert
. B. so die beiden Dibrombenzamide 2,4 und 2,6



ıf ihr Verhalten gegen die weitere Hydrolyse untersucht,
s auch hier die 2,6-Verbindung, also die in beiden Ortho-
e, die beständigere ist. Sie wird nicht im geringsten durch
ıtzen mit 80 prozentiger Schwefelsäure auf 170° verändert,
isomere 2,4-Verbindung unter den gleichen Bedingungen
re umwandelt, was also wieder ganz dem V. MEYERschen
Verseifbarkeit der Ester entspricht. Auch KRAFFT und
ı, dafs die Verseifung des Orthotolunitrils mit rauchender
; langsamer vor sich geht als die des Paratolunitrils, wobei
ınen die Amide erhalten wurden.
derer, sehr glatt zum Ziele führender Weise modifizierte
BOUVEAULTsche Methode, indem er die Überführung des
ırbonsäure so auszuführen empfiehlt, dafs man in heifser
felsäure löst und die heifse Lösung mit 10 prozentiger
versetzt. Erforderlich hierbei ist, dafs die Nitritlösung
r der Oberfläche zugegeben wird, was man am bequemsten
ausgezogenen Pipette erreicht. Nach dem Erkalten wird
die ätherische Lösung mit verdünnter Alkalilösung ge-
lcher die organische Säure durch verdünnte Mineralsäure
Im Äther bleibt das unveränderte Amid gelöst, das wieder
hmals dem Verseifungsprozefs unterworfen werden kann.

'. — [2] *B.* 25. 455. — [3] *B.* 30. 1279.

Man kann die Amide auch durch starkes Erhitzen mit Salzsäure im Einschlufsrohr oder mit konzentrierter Schwefelsäure bis auf 240°, wie wir weiterhin sehen werden, in die zugehörigen Säuren überführen, aber die Ausbeuten sind dann, wie zu erwarten, recht schlecht.

Bemerkt sei, dafs es, abgesehen von den erwähnten, noch weitere unverseifbare Cyanide giebt. So erwiesen sich KERSCHBAUMS[1] Versuche, das Joddimethylbenzonitril

(Benzolring mit CN; J und CH_3 in ortho-Stellung; CH_3 in para-Stellung)

zu verseifen, trotz Anwendung der verschiedensten Methoden, als resultatlos. Die Schwierigkeit liegt hier einerseits an der leichten Eliminierbarkeit des Jodatoms, andererseits mögen das benachbarte Methyl und Jod die Verseifbarkeit sehr erschweren.

a) Alkali.

Verfasser[2] verfuhr zur Darstellung der Isobernsteinsäure so, dafs er α-Brompropionsäure mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnte und mit 20prozentiger Kaliumkarbonatlösung neutralisierte. Zu dieser Flüssigkeit wurde die theoretische Menge Cyankalium in fester Form gegeben, das sich schon in der Kälte beim Umschütteln rasch auflöste. Diese Lösung wurde nun durch Kochen mit überschüssigem Kalihydrat in eine solche von isobernsteinsaurem Kalium übergeführt

$$CH_3{<}{}^{CN}_{CH_2-COOH} + 2H_2O = CH_3{<}{}^{COOH}_{CH_2-COOH} + NH_3.$$

Nach dem Erkalten säuert man mit Schwefelsäure an und schüttelt die Isobernsteinsäure aus. 120 g Brompropionsäure gaben so in zwei Tagen 40 g Isobernsteinsäure.

BREDT und KALLEN[3] verseiften phenylcyanpropionsaures Kalium, um zur Phenylbernsteinsäure zu kommen,

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH-CH_2 \\ \quad | \quad\;\; | \\ \quad CN \; COOH \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} C_6H_5-CH - CH_2 \\ \quad | \qquad\quad | \\ \quad COOH \;\; COOH \end{matrix} + NH_3,$$

in der Art, dafs sie das Salz mit überschüssiger Kalilauge auf dem Wasserbade zur Trockne dampften, wiederholt Wasser zusetzten, und wieder verdampften, bis schliefslich keine Ammoniakentwickelung mehr stattfand, worauf sie nach dem Ansäuern mit Äther ausschüttelten. Der Äther hinterliefs eine nach Zimtsäure riechende Krystallmasse, aus der siedendes Benzol Phenylpropionsäure auszog, worauf der aus Wasser umkrystallisierte Rückstand sich als Phenylbernsteinsäure erwies. Bei der niedrigen Temperatur der Verseifung hatte also nur eine geringe Kohlensäureabspaltung

[1] *B.* 28. 2800. — [2] *Ann.* 251. 349. — [3] *Ann.* 293. 245.

$$\begin{matrix} \text{CH} & \text{CH}_2 \\ | & | \\ \text{COOH} & \text{COOH} \end{matrix} = C_6H_5—CH_2—CH_2—COOH + CO_2$$

stattgefunden.

und PHILIPP[1] erhitzten 12 g Naphtonitril mit 7,5 g Ätz-
m Alkohol auf 160°, wobei nach ihnen ein Springen der
befürchten ist. Die Ausbeute an Naphtoesäure ist hierbei
aber das Nitril läfst sich mit Schwefelsäure (siehe dort) auch
s verseifen.

MERZ[2] verseiften ein Dicyanid des Naphtalins, indem sie
Salzsäure mehrstündig auf 200—210° erhitzten, oder es)
scher Kalilauge kochten, welche wegen des höheren Siede-
ls äthylalkoholische wirkte.

tandsfähige Körper verschmilzt man sogar mit Ätzkali, indem
ngegriffen werden. Dahin gehört das Pyrencyanid,[3] das auf
zum Aufhören der Ammoniakentwickelung behandelt wird,
Schmelze in Wasser giefst, aus dem Schwefelsäure die Pyren-
fällt.

b) Säuren.

gelangen Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Salzsäure
re zur Verwendung. Hinsichtlich der Bromwasserstoffsäure
eite 1166 geäufserte Ansicht auch für die Verseifung der
sie also auch für diesen Zweck öfterer Anwendung wert sein,
tig findet.

α) Bromwasserstoffsäure.

Dinitrocyandibenzyl

CH₂—HC
CN
NO₂ NO₂

R gegen Salzsäure selbst bei längerem Kochen beständig ist,
IEL und ESCHENBACH[4] zur Verseifung Bromwasserstoffsäure
1,47 benutzt, welche das Cyanid nach etwa dreistündigem
ialer Weise zur o-Dinitrodibenzyl-α-karbonsäure

$$NO_2—C_6H_4—CH_2—\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}—C_6H_4—NO_2$$

vendeten anfangs 10 ccm Säure auf 2 g Cyanid an. Die
sich dadurch, dafs das auf der Oberfläche schwimmende
yanid im Verlaufe der genannten Zeit allmählich zu einer
Masse erstarrt, welche im wesentlichen aus der entsprechenden

. — [2] *B.* 9. 606. — [3] *M. Ch.* 4. 256. — [4] *B.* 30. 3019.

Säure besteht. Später erwies es sich zweckmäfsiger, 15 g Cyanid mit einem Gemisch von je 45 ccm Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,47 und Eisessig $1^1/_2$ Stunden lang zu kochen. Die Lösung wird alsdann mit Wasser versetzt, solange noch eine Trübung erfolgt. Das dabei ausfallende zähe, braune Produkt erstarrt allmählich krystallinisch. Man pulverisiert es, zieht es mit lauwarmem Ammoniak aus, filtriert die Lösung, versetzt sie mit Salzsäure und erhitzt sie samt der Fällung so lange auf dem Wasserbade, bis die anfangs harzige Fällung, die ca. 7,5 g wiegt, krystallinisch geworden ist.

Um vom Tricyandibenzyl

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C\left\langle\begin{array}{l}H\\CN\end{array}\right.\text{———}CH_2\\CN\qquad\qquad CN\end{array}\right\rangle C_6H_4$$

zur entsprechenden Dibenzyltrikarbonsäure zu kommen, haben GABRIEL und POSNER[1] das Cyanid zunächst mit starker Salzsäure behandelt, doch bildete sich nach mehrstündiger Digestion auf 230° ein indifferenter Körper. Als sie aber das Trinitril mit der zehnfachen Menge Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,47 am Rückflufskühler kochten, begann allmählich die Abscheidung einer krystallinischen Substanz, sich sich jedoch als eine noch stickstoffhaltige Säure von der Formel

$$\begin{array}{l}CH_2-C_6H_4-COOH\\|\\CH\text{——}CO\\|\qquad\qquad\quad\rangle NH\\C_6H_4-CO\end{array}$$

erwies, so dafs auch auf diesem Wege nur eine teilweise Verseifung erreicht wurde.

Aus diesen Versuchen geht jedenfalls hervor, dafs die Bromwasserstoffsäure für das Verseifen von Cyaniden in schwierigeren Fällen durchaus Beachtung verdient.

β) Jodwasserstoffsäure.

JANSSEN[2] erreichte durch Behandeln des Acetophenoncyanhydrins mit Jodwasserstoff das Verseifen der Cyangruppe und die Reduktion der Verbindung in einer Operation, so dafs diese ihm sogleich Hydratropasäure lieferte.

$$C_6H_5-C\begin{cases}OH\\CN\\CH_3\end{cases}\longrightarrow C_6H_5-C\begin{cases}OH\\COOH\\CH_3\end{cases}\longrightarrow C_6H_5-C\begin{cases}H\\COOH\\CH_3\end{cases}.$$

Dazu wurden 10 g des Cyanhydrins mit 30 g Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und 1,7 g rotem Phosphor im Einschlufsrohr 3—4 Stunden auf 150—160° erhitzt. In der Röhre ist hernach sehr starker Druck vorhanden. Ihrem tief braun gefärbten Inhalt entzieht Sodalösung die Hydratropasäure, die in einer Ausbeute von 13% des Ausgangsmaterials schliefslich durch Destillation rein erhalten wird.

γ) Salzsäure.

Salzsäure verseift so manche Nitrile schon bei Zimmertemperatur, aber man erhitzt mit ihr auch im Einschlufsrohr bis auf 220°.

[1] *B.* 27. 2493. — [2] *Ann.* 250. 136.

l bei seinen Versuchen zur Verseifung des Benzoylcyanids
ıſs man, wenn man die Verbindung mit rauchender Salz-
ı Salmiak und Benzoesäure kommt. Das gleiche Resultat
ırhitzen im Einschluſsrohr auf 100°, doch hatte sich hierbei
ıliches Öl neben der Benzoesäure gebildet. Erst die Ein-
ertemperatur führte zum Ziele. Schlieſst man einen Teil
dem 2,5fachen Volumen rauchender Salzsäure vom spez.
ren ein, so löst sich im Verlauf mehrerer Tage das Cyanid
achttägigem Stehen nimmt das sich am Boden ausscheidende
., während die überstehende Flüssigkeit wieder völlig klar
ıhdem hierauf die Röhren noch kurze Zeit auf 70° erwärmt
Inhalt mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Äther-
ın Pottaschelösung gelöst, wieder ausgeäthert, und nach dem
.zsäure ihm jetzt wieder die Phenylglyoxylsäure $C_6H_5—CO$
ıer entzogen, die aus diesem Auszug in Krystallen erhalten

nd TSCHUGAEW[2] lösten 2 Mol. Cyankalium in möglichst
ügten 1 Mol. Methylacetylaceton hinzu und lieſsen unter
ımisches die theoretisch berechnete Menge Salzsäure vom
eintropfen. Hierbei fiel das sich nach der Gleichung

```
 CH₃                            OH  CH₃  OH
 |                              |   |    |
—CH—CO—CH₃ + 2HCN  =  CH₃—C——CH——C—CH₃
                              |        |
                              CN       CN
```

ıogleich in schneeweiſsen Krystallen aus. Es lieſs sich mit
ıäure in der Kälte verseifen. Nach mehrtägigem Stehen wurde
ırch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt und der Rück-
; mit Äther ausgezogen, dessen Rückstand allmählich krystalli-
Jmkrystallisieren wurde die Trimethyldioxyglutarsäure rein er-
ihr war gleichzeitig das Lakton der Säure entstanden.
ıan Phenylhydrazin mit überschüssiger Blausäure und läſst
gelöst, zutropfen, so erhält man nach MILLER und PLÖCHL[3]
der Formel

```
CH₃—CH.OH—CH₂—CH—NH—NH.C₆H₅
                |
                CN
```

ı es mit wenig konzentrierter Salzsäure zusammen, so löst es
auf. Nach einiger Zeit tritt Salmiakabscheidung ein, und
un mit Wasser, so findet bedeutende Harzabscheidung statt.
ıg wird abgegossen und einige Tage stehen gelassen, dann
ı entstehenden Niederschlag filtriert und mit Äther ausge-
diese Weise wurde eine geringe Menge eines aus Äther in
isierenden Körpers erhalten, doch ist die Ausbeute an dem-
erst geringe. Bessere Ausbeute wurde erhalten, als das salz-
Nitrils mit konzentrierter Salzsäure angerührt wurde, bis es

. u. 845. — [2] *B.* 28. 2941. — [3] *B.* 27. 1295.

zu einem krystallinischen Kuchen erstarrte und dann noch etwas konzentrierte Salzsäure zugesetzt ward, worauf nach 2—3 Stunden die Verseifung vollendet ist. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser versetzt, worin es sich fast vollständig löst und die filtrierte Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Zuerst nimmt der Äther eine ölige Masse auf, welche nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Ist sie zum gröfsten Teil aus der Lösung entfernt, so erhält man durch weiteres Ausschütteln mit Äther ein in Blättchen krystallisierendes Produkt, das durch wiederholtes Umkrystallisieren und vorsichtiges Waschen mit Äther gereinigt werden kann. Es zeigt keine saure Reaktion, auch löst es sich schwer in Natronlauge, und so ist hier wahrscheinlich das Lakton der zu erwartenden Säure von der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3—\underset{|}{C}H—CH_2—\underset{|}{C}H—NH—NH.C_6H_5 \\ \quad\;\; O\text{————}CO \end{array}$$

entstanden.

Nach E. und O. Fischer[1] bietet die Verseifung des Triphenylacetonitrils $(C_6H_5)_3.C—CN$ ziemliche Schwierigkeiten. Durch alkoholische Kalilauge sollte es auch bei längerem Kochen nach ihnen nur spurenweise verseift werden, und statt dessen sich in einen anderen in Nadeln krystallisierenden Körper verwandeln, der ein polymeres Nitril (?) zu sein schien (siehe aber Seite 1176). Dagegen gelang ihnen die Verseifung durch mehrstündiges Erhitzen mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 200—220°. Auf Wasserzusatz fällt aus der essigsauren Lösung ein Gemenge von Säure und unverändertem Nitril, das mit Alkali extrahiert wird. Ansäuern des Filtrats und Umkrystallisieren des Niederschlages aus Eisessig liefert reine Triphenylessigsäure $(C_6H_5)_3.C—COOH$. Man kann sie also auch in offenen Gefäfsen auf dem Umwege über das Amid erhalten.

Graeff[2] versuchte anfänglich, Nitronaphtonitrile mit wässeriger oder alkoholischer Salzsäure zu verseifen; da jedoch die Nitrogruppen angegriffen wurden, bediente er sich hernach mit bestem Erfolge rauchender, bei 0° gesättigter Salzsäure, mit der er die Nitrile im Einschlufsrohr 5 Stunden auf 150—160° erhitzte.

δ) Schwefelsäure.

Auch mit Schwefelsäure lassen sich Cyanide sehr gut verseifen. Zu bedenken ist dabei, dafs aromatische Körper gleichzeitig Sulfosäuren liefern können. Andererseits kann man mit ihr in Gegenwart von Alkohol das Cyanid durch eine Doppelreaktion sogleich in den Ester der zugehörigen Karbonsäure überführen, wie schon erwähnt wurde.

Wie Seite 1179 mitgeteilt ist, erhielten Bamberger und Philipp die α-Naphtoesäure aus dem α-Naphtonitril nach dem umständlichen Verfahren, dafs sie das Nitril mit alkoholischer Natronlauge im Rohr auf 160° erhitzten. Schoder behielt diese Darstellungsweise bei, da er beim Verseifen mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig keine günstige Ausbeute erzielen konnte. Aber die von Besemfelder[3] zur Verseifung des β-Naphtonitrils gegebene Vorschrift, Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig, läfst sich trotzdem auf das α-Naphtonitril übertragen, so dafs auch

[1] *Ann.* 194. 261. — [2] *B.* 16. 2249. — [3] *Ann.* 266. 187 und *B.* 31. 1898

ıeicht und glatt gewonnen werden kann, und er führte so
il durch zwölfstündiges Erhitzen im Ölbade quantitativ in
r.

ɪYSEN[1] verseiften Dinitrotolunitril, indem sie es so lange
ən Schwefelsäure, die aus 2 Teilen Hydrat und 1 Teil
r, kochten, bis das anfangs als Nitril oben aufschwimmende
ı.

; von Phenylessigsäure werden nach STÄDEL[2] 100 g Benzyl-
ıiner Mischung aus drei Volumen Schwefelsäure und zwei
ermischt und in einem mit weitem Abzugsrohr versehenen
' freiem Feuer so lange erhitzt, bis eine an der Bildung
ıen erkennbare Reaktion beginnt. Die Flamme wird nun-
wenigen Sekunden steigert sich die Reaktion bis zu stür-
die ganze Masse gerät in starkes Sieden und stöfst reich-
Läfst man diese Dämpfe entweichen, so hatte man ca.
.bst in einem sehr langen Kühler sind dieselben nicht zu
ırden daher in kaltes Wasser geleitet, das sie vollständig
ıan sich der auf Seite 311 abgebildeten Absorptionsflaschen
ɜhdem die erste heftige Reaktion, welche etwa 20 Sekunden
wird noch ungefähr 2—3 Minuten lang mit der Flamme er-
en, ob eine weitere Reaktion eintritt, was stets der Fall
im ersten Erwärmen die Flamme zu früh entfernt hat.
die Masse erkalten. Alsdann wird sie mit Wasser ver-
enylessigsäure

$$\cdot CH_2.CN + 2H_2O = C_6H_5-CH_2-COOH + NH_3$$

it kaltem Wasser von Schwefelsäure befreit. Aus den
'n scheidet sich in der Regel auch noch eine kleine Menge
ɜr Phenylessigsäure aus, eine gröfsere Menge kann ihnen
mit Äther entzogen werden. Die so gewonnene Säure
e Mengen von Phenylacetamid, da bei einem Versuche
er Phenylessigsäure nur 15 g von letzterem erhalten
h für das Gelingen ist, dafs die Reaktion der Schwefel-
ɜnzylcyanid recht heftig sei. Erhitzt man anfänglich
nicht hoch genug, so verläuft sie langsam, und es tritt
Erhitzen eine zweite Reaktion ein, aber dann hat sich
nylacetamid gebildet. Die bei der ersten heftigen Reaktion
ıpfe sind fast nur Benzylcyanid, das sich im vorgelegten
Öl ausscheidet.

ng von Amidonaphtonitrilen[3] in die entsprechenden Karbon-
ıenfalls am besten durch Kochen von ca. 10 Teilen einer
vefelsäure. Gegen Ende der Operation beginnt bei An-
-, der $\alpha_1\beta_3$- und der $\beta_1\beta_3$-Amidonaphtonitrile die Aus-
ver löslichen Sulfats der Amidonaphtoesäuren, die durch
kühlen vervollständigt wird. Durch Auflösen in Soda und
ıre werden daraus die freien Karbonsäuren erhalten. Das
'erbindung ist leicht löslich. Deshalb versetzt man die

ı. — [2] *B.* 19. 1951. — [3] *D. R. P.* 92995.

ihwefelsäure vollkommen gelöst, doch ist es dabei erst ureamid $CH_3—C_6H_2.NO_2.Br.CO.NH_2$ übergegangen. r vermag noch bei 160—170° diese Schwefelsäure das ern, erst bei 220—230° findet die Weiterverseifung isbeute sehr schlecht. Diese erreicht aber 40—45 %, ozentiger Salzsäure im Einschlufsrohr ebenfalls auf ei der Verseifung des Dibromtolunitrils

CN
Br Br
CH_3

ausbeute auf 75 % steigern, als sie das Nitril zuerst prozentiger Schwefelsäure ins Amid überführten, und ischlufsrohr mit konzentrierter Schwefelsäure auf 240° dung der modifizierten BOUVEAULTschen Methode wird ihen sein.

orangehenden die Verseifung:

a) Von folgenden Estern.

ester S. 1167.
reester S. 1160.
nol S. 1169.

8.

thylester S. 1159.
er S. 1161.
eester S. 1170.
1157.

.

ure S. 1159.
56. 1171.
S. 1161. 1173.
r S. 1168.

5.
S. 1170.

1151.
63.

S. 1159.
hin S. 1169.

ureester S. 1162.

Dihydroxyanhydroekgoninmethylester S. 1153.
Dimethylbrenzkatechinsulfosäure S. 1161.
Dimethylmalonester S. 1162.
Dinitrobenzyldiessigester S. 1168.
Dinitrozimtsäureester S. 1150.

Ekgoninmethylester S. 1156.
Essigester S. 1156. 1166. 1167. 1171.
Essigsäureglykolester S. 1152.

Fette S. 1152. 1156. 1158. 1161. 1170.

Guajakol S. 1159. 1171.

Hexahydroanthranilsäureester S. 1153.
Hexahydrodimethylamidobenzoeester S. 1153.
Hexamethylentetrakarbonsäureester S. 1169.

Indoxylsäureester S. 1161.
Isoamylmalonester S. 1162.

Kamphersäureester S. 1151.

Methyljodid S. 1153.
Methysticinsäureester S. 1160.
Milchsäureäthylester S. 1167.

Nikotinsäureester S. 1157.
Nitroacetanthranilsäureester S. 1168.
Nitrobenzylacetat S. 1155.
Nitrobenzylbenzoat S. 1169.

Nitrobenzylchlorid S. 1154.
Nitrophenetol S. 1172.
Nitroximtsäureester S. 1149. 1171.

Oxynaphtösäureester S. 1151.

Phenylbenzylmalonester S. 1163.
Phenylmethylmalonester S. 1163.
Phtalsäureester S. 1171.
Pyrazolindikarbonsäureester S. 1162.

Salicylglykolsäureester S. 1160. 1169. 1170.
Salicylsäuremethylester S. 1167. 1171.
Salicylsäurephenylester S. 1165.

Tetramethylbernsteinsäureester S. 1166. 1169.
Traubenzuckerbenzoat S. 1165.

Veratrolsulfosäure S. 1160.

Walrat S. 1165.
Wollfett S. 1165.

Zimtsäureester S. 1171.

b) Von folgenden Cyaniden.

Acetophenoncyanhydrin S. 1180.
Amidonaphtonitril S. 1183.

Benzoylcyanid S. 1181.
Benzylcyanid S. 1183.

Cyanmesitylen S. 1173.
Cyanpropionsäure S. 1178.
Cyanpyren S. 1179.

Dibromtolunitril S. 1185.
Dicyannaphtalin S. 1179.
Dinitrocyandibenzyl S. 1179.
Dinitroisodurylsäurenitril S. 1175.
Dinitrotolunitril S. 1183.

Isodurylsäurenitril S. 1175.

Joddimethylbenzonitril S. 1178.
Mesitylendikarbonsäurenitril S. 1175.

Naphtonitril S. 1179. 1182.
Nitrobromtolunitril S. 1184.
Nitrodurolkarbonsäurenitril S. 1175.
Nitroisodurylsäurenitril S. 1175.
Nitronaphtonitril S. 1182.

Pentamethylbenzonitril S. 1174.
Phenylcyanpropionsäure S. 1178.
Phenylglycinkarbonsäurenitril S. 1184.

Tetramethylbenzonitril S. 1174.
Tolunitril S. 1177.
Tricyandibenzyl S. 1180.
Trimethyldioxyglutarsäurenitril S. 1181.
Triphenylacetonitril S. 1176. 1177. 1182.

Über Elementaranalyse, sowie Nachweis und Bestimmung des Stickstoffs, der Halogene und des Schwefels in Kohlenstoffverbindungen und das Veraschen organisierter Stoffe.

Elementaranalyse nicht zu flüchtiger und nicht zu schwer verbrennlicher Körper, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff nebst Sauerstoff enthalten.
A. Trocknen und Mischen der Substanzen.
B. Verbrennen der Substanz.
a) Auffangen des Wassers und der Kohlensäure.
b) Beschaffenheit des Kupferoxyds und Bleichromats.

Bestimmung des Wasserstoffs allein.
Elementaranalyse leichtflüchtiger Körper.
Elementaranalyse schwer verbrennlicher Körper sowie von Salzen und sonstigen Substanzen mit anorganischen Bestandteilen.

tickstoffhaltiger Körper.
alogenhaltiger Körper.
chwefelhaltiger Körper.
ierung der Kohlensäure oder Stickstoffentwickelung bei Elementar-

ohlenstoffs auf nassem Wege.

tickstoffs.
itativ.
ıtitativ.
lethode von Dumas.
Gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs und Wasserstoffs.
lethode von Kjeldahl.
Gleichzeitige Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs.
Methode von Will-Varrentrapp.

Halogene und des Schwefels.
litativ.
Ialogenbestimmungen.
chwefelbestimmungen.
ntitativ.
Salpetersäure-Verfahren.
Natriumsuperoxyd-Verfahren.
Kalk-Verfahren zur Bestimmung der Halogene.
Eisenoxyd-Verfahren zur Bestimmung der Halogene.
Weitere Schwefelbestimmungsmethoden.

isierter Stoffe.

yse nicht zu flüchtiger und nicht zu schwer verbrenn-', welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff nebst Sauerstoff enthalten.

emeine Verfahren bei Ausführung von Elementaranalysen im ›fen soll als bekannt vorausgesetzt werden. Ob es besser ist, asrohre oder in manchen Fällen im Bajonettrohr zu verbrennen, von Anfang an oder erst gegen Ende der Analyse durchzuleiten, noch nicht völlig entschiedene Fragen. Sicher ist, dafs man mit ıoden, schneller mit der zweiten, zum gleichen Ziele gelangt, und meisten Fällen die Vorteile der einen im ganzen so wenig die überwiegen, dafs die eine Aussicht hätte, die andere völlig zu

zeitraubende Elementaranalyse durch momentane Verbrennung ız im komprimierten Sauerstoff in der Bombe zu ersetzen, hat recht zum Resultat geführt, so wundervoll die Methode auch zu n Versuchen aller Art sowie zur Bestimmung des Heizwertes von ialien u. s. w. ist. BERTHELOT, von dem das ursprüngliche ıerrührt, sagt darüber in einer seiner neuesten Mitteilungen,[1] dafs ur die Bestimmung des Kohlenstoffs auf diesem Wege einfach ist Resultate giebt. Die Bestimmung des Wasserstoffs sowie aller vorkommenden Bestandteile, wie Stickstoff u. s. w., gestaltet sich sehr schwierig. Weiteres darüber haben auch HEMPEL[2] sowie

29. 1002. — [2] *B.* 30. 202.

ıgt man diese in titrierten Lösungen auf, oder bestimmt sie ꞉h.

ʒepulverte Verbindungen für die Analyse mit Kupferoxyd oder mischen, so nimmt man nach THÖRNER das Schütteln in ɘn Rohre vor. Dasselbe ist 12—15 cm lang, 10—11 mm d zugeschmolzen und oben so stark verengt, daſs es bequem ıungsröhre eingeführt werden kann. Die fein gepulverte Subliesem Falle in einem Glasrohr abgewogen, welches sich leicht ır schieben läſst. In letzteres wird zunächst eine einige Centiıicht von frisch ausgeglühtem, über Schwefelsäure erkaltetem er Bleichromat gebracht, die Substanz aufgeschüttet, worauf es ꞉en Kork verschlossen und kräftig geschüttelt wird. Sein Inuf in die Verbrennungsröhre, welche bereits etwas Kupferoxyd ɜt enthält, ausgeleert, und das Mischrohr noch einige Male unter ʒespült.

B. Verbrennen der Substanz.

hat LAVOISIER 1781 die Zusammensetzung organischer Körper ıen mittels Sauerstoffs zu bestimmen gesucht. Dabei benutzte ıxyd oder Mennige als Sauerstoffabgeber. 1810 führten GAY-HENARD Elementaranalysen so aus, daſs sie die Substanzen ʒenen Menge Kaliumchlorat verbrannten und im entstandenen ı Kohlensäure- und Sauerstoffgehalt bestimmten. Der fehlende ıte zur Bildung von Wasser gedient haben, das auf diesem bestimmt wurde.

Verwendung des Kupferoxyds rührt von GAY-LUSSAC her. Er ɜrst im Jahre 1815. Das Kupferoxyd für metalloidfreie Subleichromat für Verbindungen mit Gehalt an diesen sind bisher atin,[1] Manganoxyd[2] u. s. w. so wenig, wie das Glasrohr durch zu verdrängen gewesen. Dabei sind die hygroskopischen Eigenupferoxyds ziemlich bedeutend, so daſs man gut thut, es wo- in die Röhren zu füllen, und das chromsaure Blei, dessen le Kraft auſserdem nicht geringer[3] ist, hält nach RITTHAUSEN[4] ı an der Luft Kohlenstoff zurück, der nur durch Ausglühen om verbrannt werden kann. (LIEBIG[5] hatte zuerst eine Mischung ɜm Blei und chromsaurem Kalium empfohlen.)

ʼerbrennungen erhält man, wie LIEBIG[6] sich ausspricht, auch ꞉reien Körpern stets eine gewisse Menge Wasser, und es ist ꞉ntlich schwierig und war damals nach ihm noch keinem gelche Verbrennung zu machen und das Wasser dabei gänzlich

eine bekannte Erfahrung, daſs die in gewöhnlicher Art aus-꞉ntaranalysen sehr halogenreicher Substanzen für den Kohlenstoff

7. — [2] *B.* 21. 3173. — [3] *J. pr. Ch.* 1. 81. 184.
2. 25. 141. — [5] *Anleitg. zur Anal. organ. Körper* Seite 32.
259.

ingeleitet, welche letzteren jetzt eine Gewichtszunahme von ten.

t darauf hingewiesen, dafs, wenn man zur Verbindung des es mit dem Trockenapparat für Luft und Sauerstoff lange anwendet, die Wirkung in vielen Fällen ungefähr dieselbe n das vorher sorgfältig getrocknete Gas durch Wasser leiten tzt deshalb entweder Glas- oder dünne Bleiröhren. Doch allgemeinen so, dafs man die durch die Kautschukschläuche Vorlegeapparate innerhalb derselben aneinander stofsen läfst, lufs eliminiert ist.

rm der Chlorcalciumröhren ist kaum etwas zu sagen. Statt gen meist noch üblichen Platindrahts kann man sich ohne eines Aluminiumdrahtes bedienen.

iapparaten ist seit den Zeiten, wo LIEBIG[2] zuerst eine be- r sie angab, recht viel herumprobiert worden, namentlich um machen. Aber ihren Hauptzweck, die sichere Absorption hlendioxyds, erfüllen sie trotzdem noch er. Die Thatsache z. B., dafs trotz die Verbrennung gewisser organischer B. mancher Nitrokörper so schnell ver- dessen die Kohlensäure nicht vollständig parat zurückgehalten wird, veranlafste n Anschlufs an den LIEBIGschen von ierten Kaliapparat weiter so abzuändern, ei Absorptionsgefäfsen drei bewegliche it werden. Sie halten 5—10 Gasblasen zu einer gröfseren Blase vereinigen, is nächste Absorptionsgefäfs übergehen.

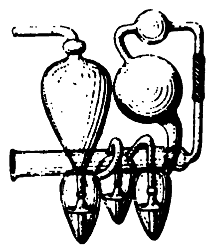


Fig. 116. Kaliapparat nach WETZEL.

as Gas wesentlich länger mit der Kalilauge in Berührung, esentlich kürzerer Verbren- der Apparat, den WARM- ILITZ, Berlin, liefern, gut senzahlen.

, die Apparate bequemer ellen zu können, hat schon n geführt, ihnen Cylinder- Ihre neueste Gestaltung, GERHARDT in Bonn zu gt folgende zierliche Bauart, richt ohne Füllung nur 20 Hier sind in einem cylin- vier ein wenig abgeplattete t, von denen 3 je 1 haken- Röhrchen enthalten, während s Schutz dienen soll. Die Lauge wird in den äufseren und die Verbrennungsgase treten ebenfalls zuerst in ihn ein.

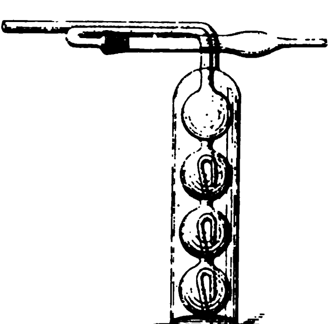


Fig. 117. Kaliapparat nach GERHARDT.

43. — [2] *Poggend. Ann.* 21. 1. — [3] *B.* 33. 3394.

:n, indem man das Rohr evakuiert, und durch ein zwischeneter konstatiert, ob das Vakuum längere Zeit erhalten Gebrauch des Natronkalkrohres bei der Elementaranalyse untere Hälfte der Glasstopfen eingefettet, damit kein Fett)er den oberen Rand des Apparates hinausdringt. Es Natronkalkrohr womöglich nach jeder, mindestens nach rennung neu zu füllen.

ffenheit des Kupferoxyds und Bleichromats.

)flegt man bei metalloidfreien, Bleichromat mufs man bei ubstanzen anwenden, weil nur letzteres die Metalloide innernungsrohres bindet. Doch kommen Fälle vor, in denen genügend oxydierend wirkt, während Bleichromat sich auch :folg gebrauchen läfst.

t z. B. an, dafs HOLT und BARUCH beim Verbrennen von ır 3—4 $^0/_0$ Kohlenstoff zu wenig fanden, und er das Gleiche ınge er mit Kupferoxyd arbeitete. Als er aber Bleichromat er mit der Theorie stimmende Zahlen. Auch dem Vernes zugestossen.

welche leicht Kohlenoxyd ausgeben, müssen mit besonders dschicht verbrannt werden, sonst fallen die Resultate bis aus.

: WARREN bietet das Bleichromat in der Elementaranalyse , dafs es nicht wie das Kupferoxyd vor der Einführung der)eliebig starkes Glühen von Feuchtigkeit befreit werden kann. . gesteigerter Temperatur schmilzt, ist nicht ausgeschlossen, dafs : über dieses Material hinweg unverbrannt die Verbrennungs- Ebenso ist ein Mischen der zu verbrennenden Substanz[4] mit ıicht vorteilhaft, wenn man sich nachträglich durch den Augenn will, dafs kein Kohlenstoff unverbrannt geblieben ist. Ganz t es, wenn man Wert darauf legt, die Asche der verbrannten ılten. Weiter gestattet die übliche Art der Anwendung von ıt nur eine einmalige Verwendung der Verbrennungsröhre. nun die Übelstände zu umgehen, indem er durch Mengen ausgeglühtem Asbest mit dem fein gepulverten Bleichromat tellt, das hernach beim Glühen nicht schmilzt, und empfiehlt tung der Verbrennungsröhre.

ıt die eine Öffnung der ca. 80 cm langen Glasröhre mit einem ıgt dann eine gut zusammengeprefste Asbestschicht von 8 cm folgen ein Kupferdrahtnetzcylinder von 2,5 cm Länge 20 cm feroxyd, wiederum ein Kupferdrahtnetzcylinder von 2,5 cm, :yd gut abschliefst, und ein loser Asbestpropfen, 0,5 cm lang. ich ein Stopfen von lose aufgerolltem Silberdrahtnetz, 2,5 cm) cm lange Schicht der Mischung von Bleichromat mit Asbest. Silberdrahtnetz schliefst das ganze von dem einzuführenden

:. 48. 338. — [2] *Sitzungsber. d. Wiener Akad.* 111. II b. 43. — :7 und *B.* 25. 408. — [4] *Z. A.* 35. 214. — [5] *Ch. N.* 71. 143.

Platin- bezw. Porzellanschiffchen ab. Diese sollen einen Raum von 10 cm beanspruchen. Dahinter kommt schliefslich wieder ein Stopfen aus Silberdrahtnetz von 10 cm Länge. Vor der Verbrennung glüht man die Röhre in üblicher Weise unter Durchleiten eines trockenen kohlensäurefreien Luftstroms aus, und zwar erhitzt man zunächst die Kupferspiralen und das Kupferoxyd, dann das Bleichromat und die Stopfen aus Silberdrahtnetz. Nachdem der Inhalt der Röhre etwa 1 Stunde im Glühen erhalten ist, bringt man die Absorptionsapparate an, führt das Schiffchen mit der zu verbrennenden Substanz und den 10 cm langen Cylinder aus Silberdrahtnetz ein und vollzieht die Verbrennung unter Durchleiten von Luft bezw. Sauerstoff in üblicher Weise. Das so beschickte Verbrennungsrohr kann ohne weiteres zu mehreren Operationen dienen. Bei stickstoffhaltigen Substanzen (siehe weiterhin) mufs man den ersten Kupferdrahtnetzcylinder zur Zersetzung der Stickoxyde möglichst unoxydiert lassen, bezw. entfernt man einen Teil der vordersten Asbestschicht und ersetzt sie durch blankes Kupfer. Ist die zu verbrennende Substanz stark chlorhaltig (siehe ebenfalls weiterhin), so ersetzt man die 20 cm lange Schicht Kupferoxyd zweckmäfsig durch die Asbestbleichromatmischung.

Bestimmung von Wasserstoff allein.

Bei Untersuchung organischer Basen stellte sich für TREADWELL[1] die Notwendigkeit sehr genauer Wasserstoffbestimmungen heraus, indem die gewöhnliche Form der Analyse nicht zu brauchbaren Resultaten führte. Obwohl nämlich der Unterschied in der prozentischen Wasserstoffmenge der beiden um ein Wasserstoffatom differierenden in Betracht kommenden Formeln für die Base so bedeutend war, nämlich 1,08 %, dafs an einen analytischen Fehler — also ein Zuniedrigfinden des Wasserstoffs um mehr als 1 % — kaum gedacht werden konnte, erschien ihm das Verschwinden von einem Wasserstoffatom im Verhältnis zur Bildungsgleichung der von ihm untersuchten Base doch so auffallend, dafs er die Zusammensetzung noch auf einem besonderen Wege kontrollierte. Zu diesem Zwecke wurde in einem mit äufserster Sorgfalt unter Ausschlufs jeder Spur Feuchtigkeit angestellten Versuche eine sehr grofse Menge, nämlich 0,8140 g der Substanz in einem sehr langen Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd unter Vorlage von Kupferspiralen in einem langsamen Strome aufs peinlichste getrockneter Kohlensäure verbrannt und das gebildete Wasser gewogen. Vor und nach der Verbrennung liefs er den Apparat eine Stunde bei gleichem Tempo des Kohlensäurestroms (2 Blasen per Sekunde) im Gang und überzeugte sich durch das fast absolute Konstantbleiben des Gewichtes eines vorgelegten Chlorcalciumrohrs, dafs die Kohlensäure und der Apparat wasserfrei waren. Die Zunahme des Kontrollchlorcalciumrohrs betrug nämlich während einer Stunde vor dem Versuch nur ein Dezimilligramm, und während einer Stunde nach dem Versuch ebensoviel.

Später führten MEYER und HARTMANN,[2] als es sich bei einer anderen Base ebenfalls um eine völlig scharfe Wasserstoffbestimmung handelte, unter Anwendung von 0,8622 g Substanz die Bestimmung auf dem gleichen Wege mit bestem Erfolge aus. Der Wasserstoffgehalt dieser Base betrug nur 1,69 %.

---

[1] *B.* 14. 1465. — [2] *B.* 27. 428.

:lementaranalyse leichtflüchtiger Körper.

chtigen Substanzen wird man etwa wie DOBRINER[1] verfahren. Analyse des Methylpropyläthers, Siedepunkt 38,9, eine Glas-
ʒ um, und zog sie an beiden Enden zu Spitzen aus. Der Röhre war in der Mitte zu einer kleinen Kugel aufgeblasen. ıe Spitze der Röhre zugeschmolzen war, wurde das Röhrchen ise mit der nötigen Menge Substanz gefüllt und alsdann auch ng zugeschmolzen. Der kürzere Teil des Rohres wurde luft-
en Gummistopfen geführt und mit diesem das hintere Ende gsrohres verschlossen. Nachdem ein genügender Teil des m Glühen gebracht war, ward durch vorsichtiges Neigen der ogenen Glasröhre ihre im Verbrennungsrohr befindliche Spitze)ie flüchtige Substanz wurde alsdann vorsichtig abdestilliert ınung ging in gewöhnlicher Weise vor sich. Nachdem sie so war, wurde ein Gummischlauch über den längeren Teil des ;en und derselbe mit der Sauerstoffzuleitung verbunden. Nach der Spitze der Glasröhre innerhalb des Schlauches konnte ɜrbrennung durch Zuführung von Sauerstoff und Luft in beendet werden.

'se schwer verbrennlicher Körper sowie von Salzen und ȷen Substanzen mit anorganischen Bestandteilen.

ːxplosive Körper zu verbrennen, so muſs man sie mit so viel ı. w. zu mischen suchen, daſs die explosive Kraft dadurch bis ıkeit herabgedrückt wird.
ırper so schwer verbrennliche Kohle hinterlassen, daſs ihre lbst im Sauerstoffstrome nicht vollständig gelingt, so kommt EL[2] zum Ziele, wenn man die Substanz im Schiffchen mit der ıwichtsmenge an vorher ausgeglühtem Platinschwamm oder rdeckt hatte.
:brennliche Körper lassen sich auch oft mit einem Gemisch von ɪ Kaliumpyrochromat verbrennen. Doch stellt man sich nach 'ASTROVICH[3] besser durch Fällen von reinem neutralem Kalium-
uecksilberoxydulnitrat Quecksilberchromat dar, welches nach uswaschen und schlieſslichem Glühen im Porzellantiegel sehr eines Chromoxyd zurückläſst, worauf man mit einem Überschuſs organische Substanz vermischt, deren Verbrennung dadurch rleistet werden soll.

Salze mit anorganischer Base zu verbrennen, so kann diese toff als auch Kohlensäure zurückhalten. Zur Vermeidung des bt man für gewöhnlich in das Schiffchen Kaliumpyrochromat, ɔhlieſslichen Erhitzen desselben die Kohle verbrennen hilft und ɜ aus den Alkalien austreibt.

245. — [2] *B.* 15. 605. — [3] *B.* 13. 1641.

Ein ganz abweichendes Verhalten zeigen manche Eiweifsstoffe. Während z. B. die Kleberproteinstoffe der Bestimmung ihres Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes nach der üblichen Methode keine Schwierigkeiten bereiten, liegt dies nach RITTHAUSEN[3] bei anderen Eiweifsstoffen und den verschiedenen Formen des Pflanzen-Caseins anders. Da diese namhafte Mengen Phosphorsäure oder phosphorsaure Salze enthalten, so bleibt ein Rest an Kohle zurück, welcher von diesen Substanzen durchdrungen oder inkrustiert, selbst bei starker Glühhitze und im Sauerstoffstrome nur sehr schwierig, langsam und unvollständig verbrennt. Um diese und weitere durch das starke Aufblähen der Stoffe während der Verbrennung hervorgerufenen Übelstände zu vermeiden, sucht er durch Beimischung feuerbeständiger und unveränderlicher Substanzen die Verbrennlichkeit dieser Körper in befriedigender Weise zu erreichen. Als brauchbares Mittel erweist sich der phosphorsaure Kalk.

Eine frisch ausgeglühte Menge von völlig reinem phosphorsaurem Kalk wird noch heifs in ein Platinschiffchen lose eingeschüttet (ca. 0,3—0,5 g), dies rasch in ein Glasröhrchen mit gut schliefsendem Stopfen geschoben und das Ganze nach dem Erkalten des Schiffchens gewogen, auf das Kalksalz schüttet man danach die getrocknete fein gepulverte Proteinsubstanz, deren Gewicht durch abermaliges Wägen bestimmt wird. Man mischt dann im Schiffchen selbst Substanz und phosphorsauren Kalk mittels eines Platindrahtes und ermittelt durch nochmaliges Wägen die Menge des inzwischen angezogenen Wassers, um es bei der Analyse in Rechnung zu bringen. In dieser Mischung verbrennen Eiweifs und Casein, ohne zu schmelzen und zu schäumen, leicht und vollständig, so dafs bei gut geleiteter Operation ein völlig weifser kohlefreier Rückstand, dessen Gewichtszunahme gleichzeitig die Asche der Substanz sehr genau angiebt, bleibt. In einzelnen Fällen bleiben aber trotz dieser Vorsicht Reste von Kohle zurück. Diese konnten indefs leicht und genau dadurch bestimmt werden, dafs man den Glührückstand im Schiffchen rasch in einen kleinen Platintiegel schüttete, wog, dann glühte, bis die Kohle völlig verbrannt war und hernach den Gewichtsverlust bestimmte, der jedoch immer nur 0,5 bis höchstens 2 Milligramm betrug und als Kohle berechnet wurde.

Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper.

Stickstoffhaltige Körper verlangen bei der Elementaranalyse besondere Einrichtungen, weil vermieden werden mufs, dafs aufser dem Kohlenstoff und Wasserstoff auch der Stickstoff im oxydierten Zustande entweicht, und in Form etwa von salpetriger Säure von der Kalilauge bezw. dem Natronkalk zurückgehalten wird.

Als Mittel zur Wiederzerlegung der entstandenen Stickstoffsauerstoffverbindungen dienen metallisches Kupfer oder Silber, die man vor Beginn der Analyse in den vorderen Teil des Rohres gebracht hat, und hier erhitzt. Sie zerlegen die übergeleiteten Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs so, dafs wieder reiner Stickstoff entsteht, der die vorgelegten Absorptionsapparate gewichtsanalytisch nicht zu beeinflussen vermag.

---

[1] *Eiweifskörper der Getreidearten u. s. w.* Bonn 1872, Seite 242.

:hes Silber benutzt man ein zusammengerolltes Silberblech,
'erbrennungsrohr bequem hineingeschoben werden kann. Die
flegt man aus Kupferdrahtnetz herzustellen. Beide müssen
rei von kohlenstoffhaltigen Substanzen und trocken sein.
lberspiralen erreicht man dieses durch Ausglühen allein.
nüssen ebenfalls ausgeglüht werden, sind dann aber ober-
men oxydiert. Ihre infolgedessen nötige nachträgliche Wieder-
[etall erfolgt bei weitem am besten durch Erhitzen in einem
ınoxydgas. Man bringt hierzu eine Anzahl solcher oxydierten
Verbrennungsrohr, erhitzt sie im Verbrennungsofen und leitet
gas über. Dieses entwickelt man durch Erhitzen von Oxal-
entrierter Schwefelsäure. Es entsteht hierbei gemischt mit

$$\begin{array}{l}COOH\\|\\COOH\end{array} - H_2O = CO + CO_2,$$

ohlensäure die Reduktion in keiner Weise, so daſs diese
e nicht unbequemer als die im Wasserstoffstrom ist. Aber
weit weniger zu empfehlen, weil Wasserstoff an metallischem
Nach SCHWARZ[1] ist es deshalb sogar nötig, mit Wasser-
upferspiralen so lange schwach anzuwärmen, bis sie etwas
rdurch werden sie wieder wasserstofffrei. Das gleiche kann
hne diese erneute Wiederoxydation dadurch erreichen, daſs
toff nach beendeter Reduktion durch Kohlensäure verdrängt,
ine Weile auf das heiſse reduzierte Metall wirken läſst.
enheit einer Kupfer- über eine Silberspirale geht z. B. aus
ı ZINCKE und KEGEL[2] hervor, die beobachteten, daſs beim
Dichlormalonsäureamid die vorgelegte Silberspirale zur Zer-
ıtersalpetrigsäure nicht genügte, und daſs infolgedessen der
zu hoch gefunden wurde.
ıdigkeit der Vorlage von Kupfer zur Zerlegung etwaigen
ıeuerdings von KLINGEMANN[3] wieder ausführlich dargelegt
əkt die Menge des gebildeten Stickoxyds bestimmt und bei
$_{16}N_2$ bis zu 8,40 % der angewandten Substanzmenge ge-

ʀ[4] fand, daſs die Verbrennung der meisten Formazylverbin-
Sorgfalt erfordert. Wenn man nicht mit viel gepulvertem
cht und vor allem eine sehr lange Reduktionsspirale anwendet,
stoffgehalt 1—1½ % zu hoch gefunden und in der Absorptions-
:rige Säure nachweisbar. Da man ihm zufolge gut thut, die
ichst sorgfältig im Mörser vorzunehmen, wird bei diesen Sub-
.uch zu viel Wasserstoff gefunden.
.ZE und STEIGER[5] bei der Verbrennung von salpetersaurem
$_4O_2.HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ trotz der Vorlage von metallischem Kupfer
gehalt etwas zu hoch, den Stickstoffgehalt aber etwas zu niedrig
ie, um zu prüfen, ob etwa Stickoxyd aus dem Verbrennungs-

). — [2] *B.* 23. 246. — [3] *B.* 22. 3064.
[. — [5] *Z.* 11. 49.

rohre austrete, bei einer Wiederholung der Verbrennung, unter Verzicht auf die Kohlenstoffbestimmung, an Stelle des Kaliapparates einen mit Eisenvitriollösung beschickten Kugelapparat vor. Sie konnten aber eine Farbenveränderung der Lösung, welche Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs doch hervorrufen müssen, nicht bemerken. Dagegen zeigte das in der Kugel des Chlorcalciumrohres kondensierte Wasser ziemlich stark saure Reaktion, was vielleicht auf einen sehr geringen Salpetersäuregehalt desselben hindeutete.

Auch mehrfach nitrierte Körper sind natürlich schwer zu verbrennen, zumal wenn sie gleichzeitig halogenhaltig sind. KOPFER[1] hat in seiner ausgezeichneten Arbeit über die Elementaranalyse auch diesen Fall ausführlich in Betracht gezogen. Da er seine Verbrennungen im Sauerstoffstrom in Gegenwart von Platinasbest ausführte, hatte er infolge von dessen Kontaktwirkung ganz besonders unter auftretenden Stickstoffsauerstoffverbindungen zu leiden. Man ist aber, wie er bewiesen hat, im stande, sie völlig zu absorbieren, und zwar mittels nicht zu stark erhitzten Bleisuperoxyds.

$$N_2O_4 + PbO_2 = 2PbNO_3 .$$

Es bildet sich hier also aus ihnen salpetersaures Blei, während die Halogene in Form von Chlorblei gebunden bleiben. Das Prinzip der Methode ist somit dem vorangehenden vollständig entgegengesetzt. Während dort die Stickstoffsauerstoffverbindungen wieder zu Stickstoff reduziert werden, werden sie hier zur Salpetersäure weiter oxydiert. Hierzu ist zu bemerken, daſs Bleisuperoxyd eine ziemlich hygroskopische Substanz ist, welche einmal absorbiertes Wasser nur schwer entweichen läſst. Weiter muſs das Superoxyd durchaus frei von Bleioxyd sein, denn dieses absorbiert bei höherer Temperatur Kohlensäure, so daſs hierdurch die Analyse ein bedeutendes Manko an ihr ergiebt. Zur Ausschlieſsung dieser Fehlerquelle ist das Bleisuperoxyd daher in der Röhre mindestens eine Stunde bei erhöhter Temperatur mit Kohlensäure zu behandeln, die hernach wieder durch Luft verdrängt werden muſs. Die beste Temperatur für die vom Superoxyd verlangte Absorptionswirkung für Stickstoffsauerstoffverbindungen liegt bei 150—180°, und deshalb empfiehlt es sich, den das Bleisuperoxyd enthaltenden Teil der Röhre aus dem eigentlichen Verbrennungsofen herausragen zu lassen, und ihn durch einen geeigneten Trockenschrank auf dieser Temperatur zu erhalten.[2] Aus einer Analyse des gewiſs nicht leicht mit Sicherheit zu analysierenden Dinitrotrichlortoluols $C_6Cl_3.(NO_2)_2.CH_3$ durch KOPFER, wobei er an Kohlenstoff statt 29,42 %, 29,37 % und an Wasserstoff statt 1,02 %, 1,03 % erhielt, sehen wir, welch vorzügliche Resultate die Methode liefert.

Elementaranalyse halogenhaltiger Körper.

Halogenhaltige Substanzen müssen mit Bleichromat (siehe hierüber Näheres Seite 1193) verbrannt werden, weil Kupferoxyd Veranlassung zur Entstehung von leichtflüchtigen Kupferhalogenüren giebt.

Zur völligen Bindung der Halogene innerhalb des Verbrennungsrohres ist die Vorlage einer Silberspirale nötig. Vorgelegte Kupferspiralen erfüllen

[1] *Z. A.* 17. 35 (1878). — [2] Siehe auch *B.* 27. 2807.

weniger, weil das Kupferhalogen, wenn sie zu heiſs werden, rohr sublimiert.

brennung der Jodosobenzoesäure[1] erwies sich sogar die Vorlberspiralen notwendig, da sonst, selbst bei Anwendung einer icht von Bleichromat, freies Jod überging. Sind die Spiralen ebrauch mit etwas Halogensilber bedeckt, so glüht man sie rom aus.

Elementaranalyse schwefelhaltiger Körper.

elhaltige Körper müssen mit Bleichromat verbrannt werden. ng von schwefelsaurem Blei ist man dadurch vor dem Entfels in Form von schwefliger Säure aus dem Rohr gesichert.

ier jetzt noch eine Methode der Elementaranalyse anschlieſsen, st selbstthätig arbeiten soll, so daſs der sie Ausführende n ihr in Anspruch genommen wird.

tthätigen Regulierung der Kohlensäure- oder Stickstoffentwickelung bei Elementaranalysen.

bisherigen Elementaranalyse nötige ununterbrochene Beaufsichtigung ht DEIGLMAYR[2] in neuester Zeit durch eine selbstthätige Regulierung ing im Rohr auf das möglichste Mindestmaſs zurückführen. Wir eiterer Durchbildung vielleicht zu allgemeiner Brauchbarkeit nicht de hier folgen. Ist doch auch MESSINGERS Verfahren zur Kohlenuf nassem Wege erst nach jahrlanger Arbeit zu einer so gut wie aren Methode geworden und zur Anerkennung gelangt.
erbrennungsofen zu sitzen, um eine Gasflamme auszudrehen oder die Kohlensäurebläschen im Kaliapparat zu zählen, dürfte wohl, wie echt sagt, eine der uninteressantesten Beschäftigungen im Laborashalb hat er sich bemüht, ein einfaches Verfahren auszuarbeiten it, den Verbrennungsprozeſs gröſstenteils ohne Beisein des Chemikers u lassen, wobei er vorausschickt, daſs mit der Einschaltung seines on Dr. BENDER & Dr. HOBEIN, München, zu beziehen ist, keine Neu besonderen Ofens verbunden ist, sondern daſs lediglich die Gas-Flammen trägt, durch einen Gummistopfen, der zweckmäſsig vorher rieben worden ist, in zwei Teile geteilt wird, damit das Gas von beiden rie sonst üblich, nur von einer Seite — aus zugeführt werden kann. an den Ofen nach Belieben mit oder ohne Einschaltung des „Verten" zu benutzen. Sein Apparat bezweckt nun, vermittelst einer und erprobten Kapillare einerseits den Übertritt der Kohlensäure oder die Absorptionsapparate nur in dem zulässigen Tempo zu gestatten, zu stürmisch werden wollender Entwickelung der genannten Vere die Gasflammen unterhalb der zu verbrennenden Substanz zum teiltändigen Erlöschen zu bringen, womit die oft kaum zu verhindernde ischen Verbrennung beseitigt und die Anwesenheit des Chemikers

Kohlenstoffbestimmungen zwischen dem Chlorcalciumrohr und dem schaltet und besteht aus einem kommunizierenden Röhrenpaar, au Schenkel a ein Glasrohr angeschmolzen ist. Letzteres ist an einer Dem in seinem oberen Teile erweiterten zweiten Schenkel c wird

2. — [2] *Ch. Z.* 1902. 520.

3as durch den Regulator führt, und verfährt ähnlich wie oben. Die die mit Hilfe des Apparates gemacht wurden, ergaben z. B. folgendes während des Prozesses niemals ein Hahn des Gasofens auf- oder ausınd der Procefs teilweise während der Mittagszeit vollständig un- sich ging:

3enzoin.	Ber. C 79,24		H 5,67	
	Gef. C 79,05	79,16	H 5,65	5,67
Veinsäure.	Ber. C 32,0		H 4,0	
	Gef. C 32,2		H 4,08	
Acetanilid.	Ber. N 10,37			
	Gef. N 10,45			

nzen von nicht zu niederem Schmelzpunkte wird man erfahrungs-ınnung vollständig selbstthätig vor sich gehen lassen können. Hin-bei niedrig siedenden Flüssigkeiten die Methode, bei der ja gleich iche Flammen entzündet werden, nicht so allgemein gebrauchen 'EIGLMAYR versucht, Toluol zu verbrennen, wobei er erst dann ein be-tat erhielt, als er die Flammen, die vor der Substanz stehen, längere und nun langsam die nächsten Flammen entzündete. Doch soll ıaltung des Apparates in letzterem Falle grofsen Vorteil bieten, da inken der Quecksilbersäule zu rechter Zeit auf die zu schnelle Ver-ısam gemacht wird, er gewissermafsen die Verbrennungsgeschwindig-stattet. Auch mufs beachtet werden, dafs bei sublimierenden Sub-gerweise stets eine starke Flamme am Ende des Rohres zu brennen nen Teil dieses Rohrstückes zur Verhinderung des Zurücksublimierens ıerdem ist es zweckmäfsig, die Substanz mit möglichst viel Kupferoxyd n einigermafsen Verteilung zu erzielen. Weiter ist ein Verbrennungs-Qualität, also von Jenaer Glas, zu verwenden, da bei dem vorhandenen Aufblähen des Rohres eintreten könnte.

ache, dafs die Ansichten über die Verbrennungsgeschwindigkeit hr verschieden sind, kann man dadurch Rechnung tragen, dafs man ır Kapillare einen Glashahn bringt. Damit ist dann die Möglich-e Gröfse der Öffnung selbst zu wählen. Dieses bietet weiter den hätzenden Vorteil, dafs man bei Stickstoffbestimmungen durch Ver-hung das Austreiben der Luft mittels Kohlensäure viel schneller vor ın kann als bei Verwendung der Kapillare, die die Gasblasen nur ise durchläfst. Auch mufs bei Gebrauch des anfangs erwähnten darauf geachtet werden, dafs nicht durch unachtsame Handhabung rch Quecksilber z. B. verstopft wird, und aus den genannten Gründen hahn versehene, ebenfalls bei Dr. BENDER & Dr. HOBEIN erhältliche ht vorzuziehen.
de ermöglicht auch die gleichzeitige Ausführung mehrerer Ver-ıneinander.

Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege.

ısprechung der verschiedenen Ausführungsweisen der Elementar-wir im Vorangehenden schon auf Bestrebungen, diese für Ge-ı rein banausische Thätigkeit möglichst abzukürzen. Der Er-ünfzig Jahren etwa, die man sich darum bemüht, kein bedeuten-nd wie sich DEIGLMAYRS neueste Versuche auf diesem Gebiete ıt abzuwarten.
die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs wenigstens in r zu flüchtigen und zu leicht sublimierenden Substanzen auf nzwischen von MESSINGER zu einer durchaus brauchbaren, weit

weniger Aufmerksamkeit als die Elementaranalyse erfordernden Methode ausgebildet worden. Die Möglichkeit der Durchführung allerschwierigster Oxydationen auf nassem Wege folgt aus den schon lange gemachten Angaben von ROGER,[1] denen zufolge ein Gemisch von Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure bei 180 bis 230°, sogar feingepulverten Diamant zu Kohlensäure verbrennt. 7 Jahre später beschrieb BRUNNER[2] ein Verfahren, mit Hilfe dessen es ihm mit der gleichen Mischung gelang, den Kohlenstoffgehalt organischer Substanzen als Kohlensäure zu bestimmen, ohne dafs seine noch unvollkommene Methode allgemein durchzudringen vermochte. Auch MESSINGERS[3] zuerst angegebene Arbeitsweise entsprach noch nicht allen Anforderungen, indem von anderen und auch bald von ihm selbst[4] gefunden wurde, dafs Substanzen vorkommen, bei denen nach seinem älteren Verfahren konstant 0,8—1 % zu wenig Kohlenstoff erhalten werden, also ein geringer Teil des Kohlenstoffs nicht als Kohlendioxyd, sondern als Kohlenoxyd bezw. in Form von Kohlenwasserstoffen entweicht. Der Versuch, das abziehende Gasgemenge durch ein zweites Kölbchen mit Chromsäure und Schwefelsäure streichen zu lassen, führte zu keinem Resultat, da das einmal gebildete Kohlenoxyd durch Chromsäure und Schwefelsäure nicht mehr zu Kohlendioxyd oxydiert wird. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als das Gasgemisch durch ein schwach erhitztes Röhrchen mit Kupferoxyd, welches mit Bleichromat zur Bindung von Halogenen gemischt wird, streichen zu lassen, wobei man nun durchgehends gute Resultate erzielt. Eine 15 cm lange Schicht, welche von einem Dreibrenner schwach erhitzt wird, genügt. Das Verbrennungsrohr wird auf beiden Enden ausgezogen und braucht sozusagen nie erneut zu werden, mag die Substanz aufser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor oder Halogen enthalten.

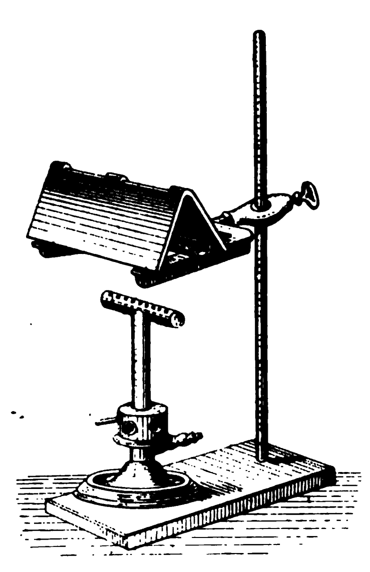


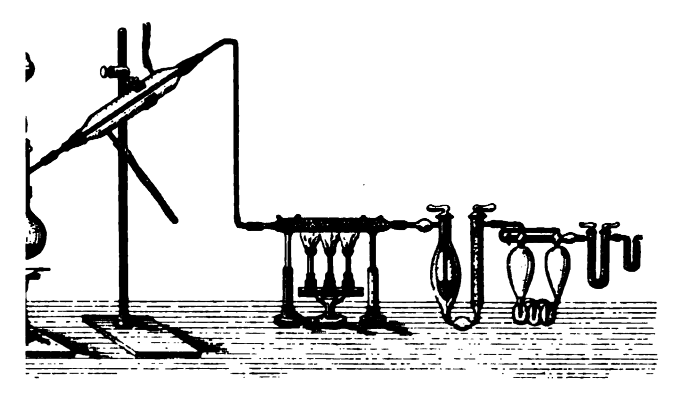
Fig. 120. Kleiner Verbrennungsofen nach FRITSCH.

Später hat FRITSCH,[5] auf dessen modifiziertes Verfahren wir (Seite 1218) ausführlich zurückkommen, folgende nähere Angaben hierüber gemacht. Das Verbrennungsrohr soll etwa 36 cm lang sein, und zwischen zwei Rollen von Kupferdrahtnetz eine etwa 20 cm lange Schicht eines Gemisches von gekörntem Kupferoxyd und Bleichromat enthalten. Das Rohr ruht in der durchbrochenen Rinne eines gabelförmigen eisernen Trägers, welcher an ein Stativ angeschraubt wird. Zum Schutze des Rohres wird die Rinne mit einem passend geschnittenen Stück Asbestpapier ausgekleidet, und damit das Rohr von den Flammengasen umspült werden kann, wird auf den gabelförmigen Träger ein innen mit Asbestpappe ausgekleidetes Schutzdach aufgesetzt. Zum Heizen empfiehlt er einen FINKENERschen Brenner, welcher

---

[1] *C.* 1848. 333. — [2] *Poggend. Ann.* 95. 379 (1855). — [3] *B.* 21. 2910 (1890).
[4] *B.* 23. 2757. — [5] *Ann.* 294. 83.

ı lange schlitzförmige Öffnungen erhält. Den Apparat liefert
ARD, vormals R. NIPPE, Berlin.
ıhaltigen Substanzen kann man auch noch aus Vorsicht hinter
kleine Waschflasche mit Jodkalilösung einschalten, obwohl
m Zersetzungen kaum eine schwache Gelbfärbung der Jodkali-
st wird.
ıdioxyd wird behufs Trocknung durch ein U-Rohr geleitet, in
chenkel sich konzentrierte Schwefelsäure, in dem anderen
säure befindet. Von hier gelangt das Gas in den Kaliapparat,
ffenes Röhrchen mit Natronkalk und glasiger Phosphorsäure
die Gasentwickelung zuweilen eine ziemlich schnelle wird, ist es
wogenes U-Röhrchen mit dem Kaliapparat zu verbinden, welches



1. Kohlenstoffbestimmung nach MESSINGER auf nassem Wege.

r einen Hälfte mit Natronkalk, in der anderen mit glasiger
gefüllt wird. Das Gas kommt also phosphorsäuretrocken in
ıt und verläfst denselben auch phosphorsäuretrocken. Am
wie bei der gewöhnlichen Elementaranalyse ein ungewogenes,
m gefülltes Rohr. Die Ausführung der Analyse wird jetzt

tersuchende Substanz wird in einem 24 mm langen und 11 mm
n abgewogen. MESSINGER fand nach verschiedenen Umände-
imensionen für das Wägeröhrchen am praktischsten. Sie wird
ı fassende Zersetzungskölbchen, in welchem sich bereits 6—8 g
inden, vorsichtig hineingelassen, so dafs die Substanz mit der
cht in Berührung kommt. Das Zersetzungskölbchen wird,
Trichterrohr mittels Kautschukstopfen mit ihm verbunden ist,
tehenden Kühler (siehe aber weiterhin die Nichtnotwendigkeit
stigt, der mit dem bereits erwärmten Rohr in Verbindung
erden die gewogenen Apparate mit dem U-förmigen Trocken-
ı, 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure zur Chromsäure fliefsen
während der ganzen Operation ein langsamer kohlensäurefreier
h den Apparat geleitet. Hierauf erwärmt man den Asbest-
ı unter dem Zersetzungskölbchen befindet, mit ihm aber nicht

in direkter Berührung steht, so daſs nur die strahlende Wärme die Temperatur so weit erhöht, daſs sich die Chromsäure löst und die Schwefelsäure eine dunkle Färbung annimmt.

Das von KAHLBAUM als reine, krystallisierte Chromsäure bezeichnete Präparat ist nach MESSINGER hier nicht anwendbar, sondern die sogenannte „käufliche Chromsäure", welche ebenfalls frei von Essigsäure ist. Jetzt setzt man aber allgemein Kaliumpyrochromat zur Schwefelsäure, bringt also die Chromsäure in statu nascendi zur Verwendung. Weiter macht THIELE[1] darauf aufmerksam, daſs die wasserhelle reine Schwefelsäure des Handels, wenn sie auch mit Wasser verdünnt, Permanganat nicht entfärbt, doch beim Erhitzen mit frisch geschmolzenem Kaliumpyrochromat reichlich Kohlensäure z. B. 50 ccm 0,13 g CO_2 entwickelt. Sie muſs daher für den vorliegenden Zweck erst durch Kochen mit dem Pyrochromat brauchbar gemacht werden.

Hat die Schwefelsäure ihre dunkle Färbung angenommen, so wird die Flamme ganz entfernt, da jetzt die Zersetzung der organischen Substanz beginnt. Nach etwa 20 Minuten kann das Erwärmen in oben angeführter Weise fortgesetzt werden, nur am Schlusse der Operation, nach etwa $2^1/_2$ Stunden, wird der Asbestteller direkt unter das Zersetzungskölbchen gebracht und mit einer gröſseren Flamme erwärmt.

Die ganze Operation ist nach MESSINGER leicht ausführbar, bedarf keiner Aufsicht, und ist man in derselben einigermaſsen geübt, so kann man neben der Kohlenstoffbestimmung bequem eine andere Arbeit versehen, was bei der gewöhnlichen Elementaranalyse doch kaum möglich ist. Bei schwer verbrennbaren Substanzen, bei stickstoffhaltigen Verbindungen, wo man Stickstoff und Kohlenstoff zusammen bestimmen kann, wofür FRITSCH die Methode ausgebildet hat (siehe Seite 1219), ferner dort, wo die Zeit zur Beaufsichtigung einer gewöhnlichen Elementaranalyse mangelt, überhaupt in all den Fällen, wo der Kohlenstoffgehalt allein genügenden Aufschluſs über die Zusammensetzung der betreffenden Verbindung giebt, ist diese Methode zu empfehlen. Die mitgeteilten Beleganalysen lassen nichts zu wünschen übrig. Die Methode wird immer insofern hinter der Elementaranalyse zurückstehen, als diese die Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff stets gleichzeitig liefert.

Hieran haben wir nun das hinsichtlich der Apparatur bedeutend vereinfachte MESSINGERsche Verfahren von KÜSTER und STALBERG[2] zu schlieſsen.

Die Verbrennung des Nitro-β-isodurylsäurenitrils gab ihnen sowohl im Sauerstoffstrome als auch nach dem Mischen mit Kupferoxyd oder Bleichromat für Wasserstoff stets stimmende, für Kohlenstoff aber durchaus unbrauchbare Zahlen, indem von letzterem bis zu $9\,^0/_0$ zu wenig gefunden wurden, und zwar lieferten gerade die am langsamsten ausgeführten Verbrennungen bei weitem die wenigste Kohlensäure. Stimmende Zahlen erhielten sie erst nach MESSINGERS Verfahren, wobei sie jedoch bemerken, daſs der vom Erfinder angegebene Apparat auf der einen Seite nicht allen Anforderungen entspricht, auf der anderen Seite aber auch vereinfacht werden kann. Den zerbrechlichen Aufsatz des Verbrennungskölbchens ersetzen sie durch einen gewöhnlichen Tropftrichter von 50 ccm Inhalt, den Rückfluſskühler durch eine mit Glaswolle gefüllte Röhre. Die Röhre, welche die Gase und Dämpfe aus dem Ver-

[1] *Ann.* 273. 151. — [2] *Ann.* 278. 214.

chen ableitet, wird nämlich während der Operation kaum lau-
Kühlen mit Wasser nicht nötig ist. Wohl aber bemerkt man,
gen Ende der Operation die Temperatur stark gesteigert wird,
icht nur das Zersetzungskölbchen erfüllen, sondern auch bei
ebhaftem Gasstrom den ganzen Apparat durchziehen. Diese
che aus den platzenden Flüssigkeitshäutchen (siehe Seite 22)
n aus der Schwefelsäure aufsteigenden Sauerstoffblasen ent-
nicht durch Kühlung entfernt werden, wohl aber sehr leicht
dadurch, dafs man den Gasstrom durch eine etwa 10 cm
von Glaswolle filtriert. Sie haben weiter die komplizierte
les MESSINGERschen Apparates durch ein U-förmiges Chlor-
etzt, so dafs der Gasstrom chlorcalciumtrocken in den Kali-
t, wie er ihn denn auch chlorcalciumtrocken wieder verläfst.
verarbeiteten Substanzen gestatteten auch eine weit gröfsere
der Operation, als angegeben war. Sie leiteten daher die
in der Regel so, dafs sie in etwa 20—30 Minuten beendet
ben auch nicht einmal unbrauchbare Zahlen erhalten, so dafs
e als bequem, selbst bei den schwer verbrennbarsten Substanzen
e beendeten das Erhitzen immer erst dann, wenn sich aus der
r die 50 ccm reiner Schwefelsäure und 10 g Kaliumpyrochromat
ren, ein hellgrüner pulveriger Niederschlag abzuscheiden begann.
nen zweckmäfsig, das Zersetzungskölbchen noch ziemlich heifs zu
sich sonst der Niederschlag noch in grofser Menge absetzt und
fs er sich nur schwer entfernen läfst. Aber selbst diese letzt-
quemlichkeit fällt fort, wenn man nach FRITSCH arbeitet (siehe

Bestimmung des Stickstoffs.

A. Qualitativ.

ischen Verbindungen, die nicht Ammoniumsalze von Säuren oder
Basen sein sollen und auch nicht Diazoverbindungen sind, weist
kstoff am einfachsten so nach, dafs man sie mit Natronkalk im
itzt und auf das Auftreten von Ammoniakdämpfen achtet. Viel
ist aber folgende von LASSAIGNE[1] herrührende Methode.
itzt nach ihm die fragliche Verbindung mit ein wenig Kalium
lle jetzt meist Natrium genommen wird) in einem Glasröhrchen zum
ald letzteres ziemlich erkaltet ist, läfst man es in einem schief-
er abgewendet gehaltenen Reagensglas, in dem sich einige Kubik-
sser befinden, herabgleiten. (Vorsicht!) Hier zerspringt es. Filtra-
ine klare Flüssigkeit, zu der man eine Lösung von Eisenvitriol in
und dann Salzsäure giebt. Zeigt sich eine Blaufärbung oder
ederschlag, so ist Stickstoff vorhanden. Der blaue Niederschlag
h davon her, dafs der Stickstoff mit dem Natrium in Gegen-
hlenstoff zu Cyannatrium zusammentritt, das sich in der alka-
g mit den Eisensalzen zu Ferrocyannatrium umsetzt, worauf nach

. 367.

dem Ansäuern der Lösung das überschüssig vorhandene Eisen mit diesem Berlinerblau liefert. JACOBSEN[1] hat dann darauf aufmerksam gemacht, daſs diese altbewährte Methode manchmal versagt, nämlich dann, wenn organische Körper neben dem Stickstoff Schwefel enthalten.

An Stelle der Cyanverbindung entsteht in diesem Falle die Rhodanverbindung des Alkalimetalles, z. B. bei den Amiden der Sulfosäuren, Sulfoharnstoff u. s. w. Nur in einzelnen Fällen liefern auch derartige Körper beim Erhitzen für sich eine so stickstoffreiche und schwefelarme Kohle, daſs mit dieser der Nachweis gelingt. Doch soll auch hier folgende von ihm angegebene Abänderung zum Ziel führen, die auf teilweiser Überführung des Rhodankaliums durch Eisen in Cyankalium beruht: Ein Körnchen der Substanz wird mit mindestens dem 4—5 fachen Volumen Eisenpulver gemischt und dieses Gemisch ganz wie nach LASSAIGNE mit Kalium oder Natrium zusammengeschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser übergossen, die Lösung nach einigen Minuten abfiltriert, mit wenigen Tropfen Salzsäure übersättigt und mit einer verdünnten Eisenvitriol enthaltenden Eisenchloridlösung versetzt. Natürlich soll ein Gemenge des anzuwendenden Eisenpulvers mit einer stickstofffreien organischen Substanz, z. B. Zucker, bei dieser Prüfung keine Blau- oder auch nur Grünfärbung erkennen lassen.

Trotzdem kann nach TÄUBER[2] die JACOBSENsche Methode zu falschen Resultaten führen, weil feinverteiltes Eisen an und für sich ein Stickstoffüberträger ist, und so schon die Luft Veranlassung zur Bildung von Cyankalium giebt. Nur wenn man über das Reaktionsgemisch Wasserstoff leitet, schlieſst man nach ihm diese Quelle des Irrtums aus.

Nach GRÄBE[3] gelingt nun in Stickstoff und Schwefel enthaltenden Körpern der Nachweis des ersteren trotz der Anwesenheit von Schwefel auch dann, wenn man, entgegen dem jetzigen Gebrauche, wieder mehr nach LASSAIGNE arbeitet und sehr viel Kalium anwendet. Sein Überschuſs vertritt dann wohl die Rolle des Eisens, in der JACOBSENschen Modifikation der Methode. Doch kann man in den Diazoverbindungen den Stickstoff auch so fast nie nachweisen, weil er früher entweicht, als die Einwirkung auf das Alkalimetall stattfindet.

Die GRÄBEsche Methode hat TÄUBER[4] mit der erwähnten Ausnahme stets bewährt gefunden. Er verwendet etwa 0,02 g Substanz und 0,2 g frisch geschnittenes Kalium, erwärmt im Glase erst vorsichtig bis zum Schmelzen des Metalles, und erhitzt etwa 2 Minuten bis zum Glühen, worauf er die Schmelze mit 6—8 ccm Wasser ablöscht.

B. Quantitativ.

Quantitativ bestimmt man den Stickstoff nach DUMAS, nach KJELDAHL oder nach WILL-VARRENTRAPP.

Die DUMASsche Methode ermöglicht nach GEHRENBECK mit dem Stickstoff zusammen auch den Wasserstoffgehalt des Analysenmaterials zu bestimmen. Die KJELDAHLsche Methode gestattet nach FRITSCH, mit ihr die Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege zu verbinden. Dadurch kommt man bei

---

[1] *B.* 12. 2317. — [2] *B.* 32. 3150. — [3] *B.* 17. 1178. — [4] *B.* 32. 3154.

Methode geeigneten stickstoffhaltigen Körpern (siehe weiterhin) en Bestimmung zweier Bestandteile, wird sich also bei vielen Elementaranalyse mit Recht ersparen können. Das geschieht ı oft genug, indem man sich einfach mit der alleinigen Stickg begnügt, aber wer will beurteilen, zu wie vielen falschen e Bequemlichkeit schon Veranlassung gegeben haben mag. Wir olchen auf Seite 1176 angeführt.

ch L. L'HÔTES[1] vergleichenden Versuchen zwischen der DUMASRLschen und WILL-VARRENTRAPPschen Methode traten zwischen Differenzen nur auf, wenn bei dem zweiten Verfahren die elbst nach $1^1/_2$tägigem Erhitzen noch gefärbt erschien, was hltem Oxydationsmittel jetzt aber kaum noch vorkommen kann. oll hier von einer geringen Verflüchtigung von Ammonsulfat gen Dauer der Operation herrühren.

a) Methode von Dumas.

hrung der Methode von DUMAS dient ein Rohr aus schwer Glas, welches weit enger als die für Elementaranalysen vählt wird. Es wird auf einer Seite zugeschmolzen, und e kommt eine Substanz, die beim Erhitzen Kohlensäure ausfolgt ein Asbestpfropfen. Auf diesen schüttet man etwas ıf welches das gut mit pulverigem Kupferoxyd gemischte Anaolgt. Nunmehr füllt man die Röhre soweit mit weiterem afs davor noch eine blanke Kupferrolle Platz hat, und sorgt ch Aufklopfen für einen genügend grofsen Kanal, da sonst die lt des Rohres vor sich herschieben und die Analyse verderben. ach das Rohr durch Erhitzen mit Kohlensäure gefüllt, und nn die Substanz, so erhält man Kohlensäure, Wasserdampf Von diesen sammelt sich der Stickstoff über vorgelegter Kaliwird hier gemessen. Nach SULLIVAN[2] sollen diesem Stickstoff Stickoxyd beigemischt sein.

ei noch, dafs, wenn auch fast stets Kupferoxyd als Oxydations-, dennoch auch die Anwendung des wirksameren Bleichromats kann. So fanden MÖHLAU und FRITSCHE[3] bei der Analyse ltetramidophenylakridins $C_{27}H_{33}N_5$ bei Anwendung von Kupferzu wenig, während Bleichromat 16,68 % statt 16,39 % Stick-KJELDAHL ergab 16,17 %.)

rial zum Entwickeln der Kohlensäure im Rohr benutzt Verofsenen **Magnesit**, der vorher gründlich im Trockenschrank ge-Auch läfst er die durch Erhitzen bewirkte Kohlensäureıfangs **bei offenem Rohr** vor sich gehen, wodurch sich dieses üllt. Läfst man die Kohlensäure sich erst entwickeln, nachmit dem zur Aufnahme des Stickstoffs bestimmten Apparat so veranlafst der Stofs der die vorgelegte Flüssigkeit pasn eine fortdauernde Durchmischung von ihr mit der noch im

817. — [2] *B.* 25 R. 804. — [3] *B.* 26. 1042.

Rohr vorhandenen Luft, und das völlige Verdrängen der letzteren erfordert weit längere Zeit.

Nach ILINSKI[1] ist auch Mangankarbonat sehr für diese Kohlensäureentwickelung geeignet. Es ist kaum hygroskopisch, liefert einen sehr regelmäſsigen Gasstrom, und die fortschreitende Zersetzung läſst sich an der allmählichen Braunfärbung des Materials erkennen.

Wenn stickstoffhaltige Körper so empfindlich sind, daſs sie schon durch schwach erwärmte Kohlensäure zersetzt oder in beträchtlicher Weise verflüchtigt werden, kann man die Kohlensäure nicht aus Magnesit u. s. w. entwickeln, sondern entnimmt sie einem Kohlensäureapparate und leitet das Gas in raschem Strome, aber nicht zu lange Zeit, durch die hinten zu einer Kapillare ausgezogene Verbrennungsröhre. FISCHER[2] mischte z. B. phenylkarbazinsaures Phenylhydrazin sorgfältig in einem feinen Glasröhrchen mit gepulvertem Kupferoxyd, worauf letzteres mit Kupferoxyd vollständig gefüllt und in die wie gewöhnlich beschickte Röhre eingeführt wurde. Nachdem die Luft durch einen raschen kalten Kohlensäurestrom, dessen luftfreie Darstellung wir Seite 1212 finden werden, verdrängt war, wurde die am hinteren Ende der Röhre befindliche Kapillare abgeschmolzen, während das vordere Gasleitungsrohr unter Quecksilber tauchte, dann durch vorsichtiges Aufklopfen die in dem engen Röhrchen befindliche Substanz in die Verbrennungsröhre gebracht und nun wie gewöhnlich verbrannt.

Schwer verbrennlichen Substanzen mischt man auſser Kupferoxyd ein wenig Quecksilberoxyd bei, natürlich nicht mehr, als daſs man sicher sein kann, daſs der später frei werdende Sauerstoff auch vollständig von der Kupferspirale absorbiert wird.

Manche Substanzen können auch eine ganz besondere Behandlung erfordern. So bestimmte DUDEN den Stickstoffgehalt des Dinitromethans, welches sich schon bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten zersetzt, weshalb eine Elementaranalyse überhaupt unausführbar ist, so, daſs er es in stark abgekühltem Zustande rasch abwog und sofort mit wenig Äther verdünnte. Diese Lösung wurde hierauf ins Verbrennungsrohr gebracht, und schlieſslich ergaben sich 25,63 statt 26,98 % Stickstoff.

Das Kupferoxyd für diese Analyse wird man ebenso wie das für die Elementaranalyse behandeln, nur braucht man hier seine hygroskopischen Eigenschaften nicht zu berücksichtigen.

Dagegen kommt man zu den hier benötigten Kupferrollen weit bequemer als zu den bei der Elementaranalyse gebrauchten. Man verfährt zu ihrer Herrichtung nämlich so, daſs man die Rolle im Gasgebläse stark glüht, worauf man sie sofort in ein Reaglensglas giebt, in dem sich einige Tropfen angewärmter Alkohol befinden. Diese verdampfen sofort, und ihr Dampf reduziert augenblicklich die Rolle, die man vor der Wiederoxydation durch baldiges Aufsetzen eines gut passenden Korkes bewahrt.

Kaum mehr als einmal ist festgestellt, daſs Kupferrollen nicht alle Stickstoffsauerstoffverbindungen in der für diese Analyse ausreichenden Weise reduzieren. So beobachtete DENINGER[3] bei der Analyse des o-Oxydiphenyl-

[1] *B.* 17. 1178. — [2] *Ann.* 190. 124. — [3] *J. pr. Ch.* 2. 50. 90.

rivate das Auftreten von Stickoxyd trotz der Rolle. Kupfer zu kommen, mischte er deshalb die vorderste it Zucker, und erzeugte so im Rohre ein weit feiner auch wirklich her- s Stickoxyds voll-

iber welcher man en will, mufs sehr die Kohlensäure orbieren soll. Man urch Auflösen von kali in zwei Teilen Natronlauge ist in brauchbar.

anbetrifft, in denen fangen soll, so sind hläge in der Be- en. Das bis zum Erschienene hat stellt. Auch Ver- it dem Gegenstand vor 8 Jahren bei offsammler[2] stehen wischen auch eine iker benutzt, ohne ere Abänderungen iesen haben.

ler gelangt das im wickelte Gas ver- *A* in das Rohr *B* ldung ersichtlichen es einerseits recht recht eng ausfällt, bogen und macht r Kalilauge nach durch seine Form dasselbe wird da- lich, dafs sich bei *C*, in das weitere Rohr *D* übergeht, eine allerdings recht befindet, in die zum Absperren der Kalilauge von dem nden Verbrennungsrohr ein **wenig** Quecksilber gebracht esen oder ähnliche Apparate mit dem Munde anbläst, eicht, welch bedeutenden Druck schon sehr wenig Queck- lb nehme man in Rücksicht auf die Haltbarkeit des

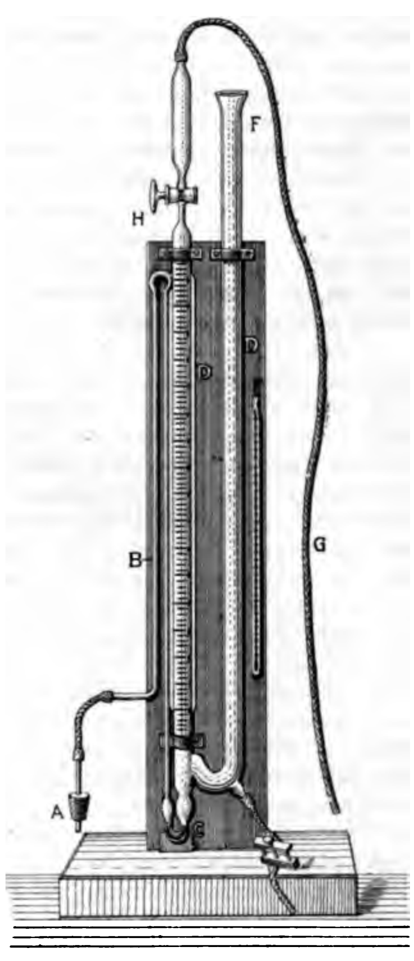


Fig. 122. Stickstoffsammler nach LASSAR-COHN.

in der *Festschrift für Jaffe.* Braunschweig 1901.

Verbrennungsrohres zur Trennung der Kalilauge vom Kohlensäurestrom nicht mehr Quecksilber, als unbedingt nötig ist.

Das Rohr *D*, welches zum Messen des Stickstoffs dient, ist in zehntel Kubikzentimeter geteilt und trägt oben einen Hahn *H*. Hinter diesem Hahn erweitert es sich nochmals auf eine kurze Strecke zu seinem früheren Volumen, um dann in einer Schlauchspitze zu endigen. An diese ist der Schlauch *G* befestigt.

Der zweite Schenkel des Rohres *D* endigt in einer trichterförmigen Erweiterung bei *F*. An ihm ist unten ein Glasrohr angeblasen, welches einen mit Quetschhahn versehenen Schlauch trägt.

Durch die trichterförmige Erweiterung bei *F* wird Kalilauge eingegossen, bis bei geöffnetem Hahn *H* beide Schenkel des Rohres *D* zu etwa drei Viertel gefüllt sind. Das Quecksilber bei *C* hindert das übermäfsige Aufsteigen der Kalilauge im Rohre *B*, indem es von der Lauge in die Höhe gedrückt wird und bei der engen Beschaffenheit des Rohres etwa in der halben Höhe desselben auf ihr stehen bleibt.

Man thut also gut, den Kohlensäurestrom zur Austreibung der Luft sich eine Zeit lang bei offenem Rohre entwickeln zu lassen. Ist nach kurzer Zeit dann ziemlich alle Luft aus dem Verbrennungsrohr entfernt, so verbindet man den Sammler mit ihm und saugt vermittelst des Schlauches *G* die Kalilauge bis über den Hahn *H*. Hierbei ist man durch die jenseits desselben befindliche Erweiterung vor dem Hineinsaugen bis in den Mund geschützt. Unter dem Hahn sammeln sich sodann die noch etwa kommenden Luftblasen, die man durch erneutes Öffnen des Hahnes und Saugen von Zeit zu Zeit entfernt. Kommt schliefslich reine Kohlensäure, so führt man die Stickstoffbestimmung in der gewöhnlichen Art zu Ende.

Nach ihrer Beendigung nimmt man den Apparat vom Verbrennungsrohr ab und füllt im offenen Schenkel *D* die Kalilauge so ziemlich auf die gleiche Höhe wie im geschlossenen auf. Zum Ablesen der Stickstoffmenge, nachdem sie Zimmertemperatur angenommen hat, stellt man schliefslich in beiden Schenkeln die Kalilauge gleich hoch ein, damit das Gas unter dem herrschenden Barometerdrucke steht. Ein am Stativ befestigtes Thermometer giebt die Zimmertemperatur an.

Nach dem Ablesen läfst man die Kalilauge durch den unteren mittels eines Quetschhahnes verschliefsbaren Schlauch ablaufen. Er ist aus schwarzem Gummi und braucht jahrelang nicht erneuert zu werden. Die geringe Menge Kalilauge, die, wie man sehen wird, schliefslich über dem Quecksilber sowohl im Barometerrohr als unterhalb des Auslaufs stehen bleibt und daher nicht mit entleert wird, kann unbedenklich im Apparate bleiben, sie stört die folgende Bestimmung in keiner Weise. Es ist nicht angänglich, am unteren Ende des Apparates zum Ablassen der Kalilauge einen Glashahn zu verwenden, weil er durch die dauernde Berührung mit der Kalilauge bald angegriffen, durch das sich bildende Wasserglas verkleben und nicht mehr zu öffnen sein würde.

Damit sich dieser bedrohliche Übelstand nicht am oberen Hahne *H* geltend macht, wird sein Kegel jedesmal nach beendigter Analyse ein wenig herausgezogen, wobei er durch ein Gummiband am Herausfallen gehindert wird. Den ursprünglich mit Vaselin geschmierten Hahn hernach von neuem zu schmieren ist nicht nötig. Die ihm von der letzten Benutzung anhaftende, allmählich in Kaliumkarbonatlösung übergehende ursprüngliche Kalilauge ersetzt das Schmiermittel völlig, wie die Praxis ergeben hat.

pparat ist auf einem Gestell in richtiger Höhe zum Ver-
festigt. Es besteht aus einem Eichenbrett von 30 cm Länge,
d 5 cm Dicke. Senkrecht zu ihm steht ein zweites Brett
\ 12 cm Breite und 2 cm Stärke. In diesem befindet sich
en Stück des Rohres D ein Ausschnitt, welcher das Ablesen
rchfallenden Lichte gestattet.

er, die das gleich hohe Einstellen der Kalilauge innerhalb
F enthaltenden Rohres und aufserhalb desselben nicht ge-
ABE[1] darauf hin, dafs, wenn man das Volumen des Stickstoffs
on 30—33 % abliest, die Millimeter dem nicht auf 0° redu-
rstand entsprechen. Die für gewöhnlich zur Berechnung be-
welche das Gewicht von 1 ccm Stickgas für verschiedene
ıd Drucke angeben, lassen sich ohne merklichen Fehler direkt
ılilauge gemessenen Stickstoff benutzen, wenn man den bei
eratur abgelesenen Barometerstand nicht auf 0° reduziert.
n, müfste man bei Anwendung jener Tafeln den Barometer-
luzieren und zu demselben die Differenz zwischen der Tension
fes und derjenigen der Kalilauge hinzufügen. Diese beiden
eren sich aber fast vollkommen, so dafs die Differenz zwischen
abzuziehen, und dem, der zu zuaddieren ist, weniger als 1 mm
ıer vernachlässigt werden kann.

cht im Besitze einer Tabelle, aus der man das Gewicht des
gefundenen Stickstoffvolumens direkt ablesen kann, so be-
s Gewicht nach der Formel

$$G = \frac{V(h - w)}{760\,(1 + 0{,}00367\,t)} \times 0{,}0012562\,.$$

V das beobachtete Volumen in Kubikzentimetern, h die
ınd w die Spannung des Wasserdampfes bezw. der Kalilauge
.tur t. Die Tabelle für die Spannung der Kalilauge lassen
Die Zahl 0,0012562 ist das Gewicht in Grammen von
bei 0° und 760 mm Barometerhöhe.

Spannung der Kalilauge nach Errera.

0 KOH 0 Wasser mm	49 KOH 100 Wasser mm	Temperatur	40 KOH 100 Wasser mm	49 KOH 100 Wasser mm
6,50	5,62	17,00	10,26	8,88
6,95	6,01	18,00	10,93	9,47
7,47	6,46	19,00	11,65	10,09
7,93	6,86	20,00	12,40	10,75
8,44	7,30	21,00	13,20	11,44
9,11	7,88	21,82	13,88	12,04
9,62	8,33			

).

α) Gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff.

Nach GEHRENBECK[1] verfährt man dazu so, dafs man die Analyse in einem beiderseits offenen Verbrennungsrohr ausführt, welches auf die gewöhnliche Art und Weise beschickt wird. Auf innige Mischung der Substanz mit fein gepulvertem Kupferoxyd oder Bleichromat ist besonders Rücksicht zu nehmen. Hinten wird das Rohr mit einem Stopfen verschlossen, durch welchen ein Zweiwegehahn geht; der eine Schenkel desselben wird mit einem Trockenapparat für Sauerstoff und Luft verbunden, wie er für die Elementaranalyse Anwendung findet, der andere mit dem Trockenapparat des Kohlensäureentwicklers. Als letzterer kann jeder Apparat dienen, der luftfreie Kohlensäure liefert, z. B. ein Glasrohr mit Natriumbikarbonat, welches in einem eisernen Rohre beweglich liegt.

Am anderen Ende des Verbrennungsrohres wird das gewogene Chlorcalciumrohr befestigt, hieran der Apparat, um den Stickstoff aufzufangen. Damit von diesem Apparate aus keine Feuchtigkeit in das Chlorcalciumrohr zurücktritt, schaltet man zwischen beide noch ein nicht gewogenes Chlorcalciumrohr ein.

Zur Ausführung der Analyse wird der Apparat mit Kohlensäure gefüllt, wozu ca. $^3/_4$—1 Stunde Zeit erforderlich ist, sodann wird die Stickstoffbestimmung wie gewöhnlich ausgeführt. Vermehrt sich das Stickstoffvolumen nicht mehr, so nimmt man den Stickstoffsammler ab, stellt den Zweiwegehahn um und leitet erst Sauerstoff, sodann Luft durch den Apparat, wie bei der Elementaranalyse, worauf man das Chlorcalciumrohr zurückwägt. Die Analyse erfordert einen Zeitaufwand von 2—$2^1/_2$ Stunde, und die Beleganalysen weisen sehr brauchbare Zahlen auf. Die Methode ist auch von KEHRMANN und MESSINGER[2] sehr empfohlen worden. Sie entwickelten die Kohlensäure aus einem KIPPschen Apparat und schalteten hinter die Schwefelsäuretrocknung noch eine Röhre mit geschmolzenem und grob zerstossenem Kaliumkarbonat ein, um ein Übergehen von Salzsäuredämpfen in das Verbrennungsrohr, welches das Gewicht des Chlorcalciumrohres erhöht hätte, unmöglich zu machen. Die zur Füllung des KIPPschen Apparates dienende Salzsäure war durch Auskochen und der Marmor durch Evakuieren möglichst von Luft befreit. Schon HUFSCHMIDT[3] hat konstatiert, dafs dadurch der Luftfehler auf ein Minimum reduziert wird. Er verfuhr bei seinen Analysen sogar so, dafs er kochende Salzsäure in einem geeigneten Apparat auf Marmor wirken liefs, nachdem sich ergeben hatte, dafs hierbei 3 Liter Kohlensäure nur 0,2 ccm von Kalilauge nicht absorbierbares Gas enthielten. BERNTHSEN[4] hatte bereits 3 Jahre früher Marmor so von Luft zu befreien empfohlen, dafs man ihn in einer dickwandigen Flasche mit Wasser übergiefst, und nunmehr diese evakuiert, wobei man von Zeit zu Zeit umschüttelt. Der Erfolg läfst auch bei diesem Verfahren nach ihm nichts zu wünschen übrig.

b) Methode von Kjeldahl.

Die Methode, auf nassem Wege den Stickstoff quantitativ zu bestimmen, verdanken wir KJELDAHL.[5] Das Prinzip der Methode ist, die betreffende

[1] *B.* 22. 1695. — [2] *B.* 24. 2172. — [3] *B.* 18. 1441 (1885). — [4] *Z. A.* 21. 63.
[5] *Z. A.* 1883. 366.

Zeit hindurch mit einer reichlichen Menge konzentrierter
auf eine dem Siedepunkte der Säure naheliegende Tempe-
und zwar unter Zugabe die Oxydation beschleunigender
hr vorhandene Ammoniak abzudestillieren und titrimetrisch

usetzenden Mittel herrscht noch keine allgemeine Überein-
sprünglich verwendete Kaliumpermanganat ist vom Kupfer-
silber[1] abgelöst worden u. s. w. Hernach hat GUNNING[2]
vorgeschlagen, dessen Verwendung, sowie die des Queck-
hierüber Ausführliches weiterhin) als sehr bequem und wirksam
Diese letzteren Verfahren sollen deswegen hier speziell wieder-
GUNNING verwendet ein Gemenge, welches er durch Zu-
von 1 Teil K_2SO_4 mit 2 Teilen gewöhnlicher Schwefelsäure
se ist bei Zimmertemperatur halb fest, schmilzt aber leicht
värmten Gefäfsen bequem ausgegossen werden. 500—1000 mg
enden Stoffs werden in einem Kolben von ungefähr 300 ccm
ößeren Kolben kann man aber leicht viel gröfsere Mengen
fe, z. B. 100 g Fleisch u. s. w. zersetzen — mit rundem
Hals und möglichst kreisrunder Öffnung mit 20—30 ccm
auf einem BUNSENschen Gasbrenner erhitzt. Flüssigkeiten
nötigenfalls unter Zugabe von etwas Säure, im Kolben zur be-
ne gebracht.
steht ein starkes Aufschäumen, während Säure mit viel Wasser,
Säure entweicht. Benutzt man aber nach ARNOLD und WEDE-
lischung von 3 Teilen Schwefelsäure und 1 Teil Kaliumsulfat,
arke Schäumen aus. Dieser Verlust an Säure und die damit
nzentrierung der Säure im Kolben darf natürlich nicht zu weit
at aber die Regulierung vollkommen in seiner Gewalt, denn
werden, wenn dem Kolben ein genau anschliefsender Trichter
dessen Mündung mit einem Uhrglase verschlossen wird, bei-
en kondensiert und fliefsen zurück.
Schaum sich zu legen anfängt, kann der Apparat sich selbst
len, und wenn man die Flamme so reguliert, dafs die ver-
re regelmäfsig an den Wänden zurückfliefst und die daran
gen Stoffe herunterführt, so wird das Ziel in kurzer Frist er-
hält, wofern keine färbenden Metalloxyde zugegen sind, ein
, das nach dem Erkalten gelöst und weiter verarbeitet wird.
rsetzung erforderliche Zeit ist nicht immer die gleiche. Oft
lbe Stunde, bisweilen weniger; mehr als $1^1/_2$—2 Stunden
tzung mit dem Säuregemenge aber niemals in Anspruch. Die
veisen vorzüglich stimmende Zahlen auf.
hat sehr Ausführliches über die Verwendung des Kalium-
ls Oxydationsmittel für diese Stickstoffbestimmung mitgeteilt.
sarbeitung der Methode hat FRITSCH zur gleichzeitigen Be-
Kohlenstoffs und Stickstoffs geführt (siehe Seite 1218).

P. Ar. 46. 581. — [2] *Z. A.* 1889. 189.
937. — [4] *P. Ar.* 52. 590.
).

DAFERT,[1] welcher sich sehr ausführlich mit der Verwendbarkeit der KJELDAHLschen Methode beschäftigt hat, kommt zu dem Schlusse, daſs sich die stickstoffhaltigen Körper in zwei Klassen teilen lassen, nämlich:

1. in solche, die ohne Vorbereitung nach der Methode untersucht werden können;
2. in solche, welche einer Vorbehandlung bedürfen.

Zu den direkt dem KJELDAHLschen Prozeſs zugänglichen Körpern gehören nach ihm: alle Amide und Ammoniumbasen, die Pyridin- und Chinolinkörper, die Alkaloide, die Bitterstoffe, die Eiweiſskörper und verwandte Substanzen. Höchstwahrscheinlich gehören auch die Indolabkömmlinge hierher u. s. w.

Zur zweiten Gruppe gehören, allerdings mit einzelnen Ausnahmen, alle Nitro-, Nitroso-, Azo-, Diazo-, Hydrazo- und Amidoazokörper, die Verbindungen der Salpetersäure und der salpetrigen Säure, die Hydrazine und wahrscheinlich auch die Cyanverbindungen. So geben nach THIELE[2] Amidoguanidinderivate nach KJELDAHL nur einen Teil ihres Stickstoffs her, speziell die Amidotetrazotsäure $H_2N{-}C\begin{matrix} \diagup N{-}N \\ \quad | \\ \diagdown NH{-}N \end{matrix}$ nur etwa den fünften Teil.

Nach DELÉPINE[3] eignet sich die KJELDAHLsche Methode auch nicht für Chloroplatinate. So erhielt er bei denen des Ammoniaks und Trimethylamins viel zu niedrige Zahlen. Dieses rührt nach ihm daher, daſs aus dem Platinchlorid Chlor frei wird, welches aus der Base Stickstoff in Freiheit setzt.

$$(NH_4)_2PtCl_6 + Cl_6 = PtCl_4 + 8HCl + N_2.$$

Für Nitrokörper empfiehlt DAFERT folgende von ihm als die rationellste ermittelte Vorbehandlung:

Man löst die zu analysierende Verbindung in 10 ccm Alkohol (oder, wenn sie sehr widerstandsfähig ist, unmittelbar in gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure), versetzt mit Zinkstaub und erwärmt unter Hinzufügen von 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure bis zum völligen Verjagen des Alkohols. Ist dieses erfolgt, so fügt man 10 ccm des von KREUSLER empfohlenen Säuregemisches aus 1 Liter konzentrierter Schwefelsäure und 200 g Phosphorsäureanhydrid und ein wenig Quecksilber zu und arbeitet wie bei gewöhnlichen Körpern. Auf gleiche oder ähnliche Weise behandelt, lieferten auch die von DAFERT untersuchten Nitrosokörper und ebenso eine Azoxyverbindung ganz gute Resultate.

Nach CHENEL[4] soll man Nitroverbindungen, um in ihnen nach der KJELDAHLschen Methode den Stickstoff bestimmen zu können, mit Jod und Phosphor reduzieren. Er verfuhr z. B. so mit dem Nitronaphtalin, das auf diese Art zu Naphtylamin reduziert sehr genaue Resultate gab.

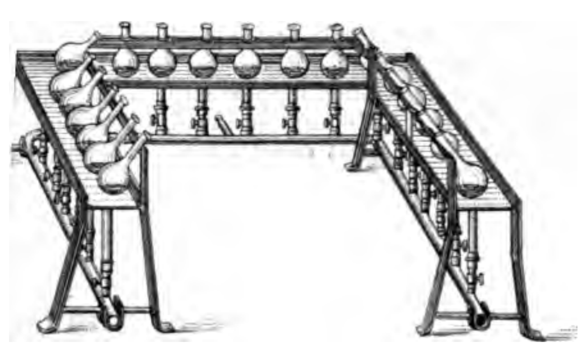
Wie WERHAHN[5] mitgeteilt hat, läſst sich sogar die Bestimmung des Stickstoffgehalts der Schieſsbaumwolle mit gröſster Genauigkeit nach KJELDAHL ausführen. Dazu werden etwa 0,5 g Nitrocellulose im Kölbchen mit 15 ccm einer 6 % Phenol enthaltenden reinen konzentrierten Schwefelsäure übergossen, welches Mittel JODLBAUER[6] empfohlen hat. Das Kölbchen

---

[1] *Z. A.* 27. 224 (1888). — [2] *Ann.* 270. 56. — [3] *Cr.* 120. 152.
[4] *B. Par.* 3. 7. 324. — [5] *Ch. Z.* 16. 1278. — [6] *B.* 27. 1633.

geschwenkt, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Ist diese
...len 5 g reines krystallisiertes Natriumhyposulfit zugefügt,
wird das Kölbchen bis nach Beendigung der eintretenden
...nkt, um ein Übersteigen des stark schäumenden Gemisches
...nnmehr werden 0,5 g metallisches Quecksilber und weitere
...nzentrierte Schwefelsäure eingegossen, worauf bis zur Voll-
...etzung erhitzt wird.
...wohl anzunehmen, daſs sich der Stickstoff aller Nitroverbin-
...rechender Vorbehandlung nach der KJELDAHLschen Methode

...ilberoxyd[1] arbeitet Verfasser folgender Art:
...olben aus Jenenser Glas, der etwa 150 ccm faſst und einen
...ls hat, bringt man die Substanz, deren Stickstoffgehalt bis



...23. TAYLOR-Ofen für Stickstoffbestimmungen nach KJELDAHL.

...age. Festes Analysenmaterial schüttet man hinein, flüssiges
der Pipette direkt hineinlaufen. Dazu giebt man 7—8 ccm
...äure von 15 % SO_3-Gehalt, die man zur Ausschlieſsung
für den Mund des Experimentierenden nicht mit der
...ugt, sondern in einem kleinen Meſscylinder abmiſst,
noch 0,4 g Quecksilberoxyd zu. Das beim Anwärmen ein-
...men legt sich bald, worauf bis zum Wasserhellwerden der
...rk erhitzt wird. Wegen der namentlich anfangs infolge der
SO_3 durch die organische Substanz entweichenden schwefligen
...n unter einem Abzuge arbeiten.
...rbeitung flüssiger Substanzen findet ganz in derselben Art
...nan z. B. 10 ccm Harn in den Kolben, hernach die Schwefel-
...atürlich starke Erwärmung eintritt, und fügt dann Quecksilber-
entweicht beim Erhitzen so viel verdünnte Säure, daſs das
...e in Gegenwart des Quecksilberoxyds die organische Substanz
und zugleich allen Stickstoff in Ammoniak überführt.
...tzen kann auf dem Sandbade, auf dem Drahtnetz, auch auf
Flamme erfolgen. Hat man viele KJELDAHL-Bestimmungen

...ILFARTH C. 1885. 113.

ca. 25 cm, sein Durchmesser im weiten Teil 3,2 cm. *A* geht
des Destillationskolbens, während *B* zum Kühler führt. Die
ffnung bei *A* (siehe Seite 21) zeigt sich hierbei von ganz be-
keit. Ohne dieselbe werden die zurücklaufenden Tropfen, welche
Durchgang verwehren, durch die ganze Länge des Aufsatzes
und hergeschleudert, während nach ihrer Anbringung dieses
ınd eine kleine Flüssigkeitssäule, von der die Tropfen ab-
das direkte Hinaufspritzen unmöglich macht. Der Zink-
er nicht durch Stückchen granulierten Zinks[1] ver-
, denn wenn auch diese das Stofsen der siedenden
lüssigkeit fast ebensogut beseitigen, so sind sie
ı stande, jene geringen Mengen Stickstoff, welche
er in Form amidartiger Bindung festhält, von ihm
ährend diese in Gegenwart von Zinkstaub als Ammo-
getrieben werden. Wendet man daher keinen Zinkstaub
Zugabe von Schwefelkaliumlösung nach dem Zusatz der
erläfslich, weil sie erst das Ammoniak der amidartigen Queck-
in Freiheit setzen und mit übertreibbar machen mufs.
zahlreiche Stickstoffbestimmungen nebeneinander auszuführen,
ie Destillation in einem Massenkühler etwa von vorstehend
ıtzsparender Form (Figur 125), wie ihn TAYLOR empfohlen
ER und MARTINI, Berlin, liefern, ausführen.
oniak fängt man in einer Flasche auf, welche man auch, wie
1220 sehen, verschliefsen kann, und die man mit Wasser
man etwas mehr, als dem zu erwartenden Ammoniak ent-
Normalschwefelsäure, also zwischen 25 und 50 ccm, zufügt.
KINS[2] sollen Ammoniakverluste sogar dadurch vorkommen
bst wenn das Ende des Kühlrohres in die vorgelegte Säure taucht,
lerende sich nicht die zur Ammoniakbindung nötige Menge
Man wird dieser Beobachtung zufolge das vorgelegte Säure-
nschütteln müssen. Jeder Kubikzentimeter der angewandten
e zeigt also 0,0014 g Stickstoff an. Die überschüssig vor-
titriert man mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zurück.
tor verwende man MAYSSCHE[3] Lackmuslösung, die man folgen-
100 g Lackmus werden ohne vorheriges Pulvern mit 700 ccm
ıchen erhitzt, und dieses wird alsdann abgegossen. Der Rück-
ımals mit 300 ccm Wasser aufgekocht. Die vereinigten Aus-
1—2 Tage absitzen, säuert deren Filtrat eben mit Salzsäure
rt so lange, bis im Wasser keine Salzsäure mehr nachzuweisen
bei öfterem Wasserwechsel im Laufe von 8 Tagen erreicht.
wahrt man in einer mit einem Wattebausch verschlossenen
ie setzt im Laufe von Monaten immer wieder feste Substanzen
sie abfiltriert wird, bleibt aber jahrelang gegen Säuren und
t empfindlich.
Verwendung kommenden Reagentien Schwefelsäure, Natron-
cht ganz frei von Stickstoff sind, bestimmt man diesen Ge-
lemal und zieht ihn von den erhaltenen Resultaten ab. Zu

591. — [2] *Am. Ch.* 20. 951. — [3] *Z. A.* 25. 402.

erwähnter Weise beschickte Kölbchen wird sodann mittels
inem Stativ befestigt und durch einen Gummischlauch mit dem
s die mit Schwefelsäure getränkte Glaswolle enthält, verbunden.
1 der Kaliapparat an das Chlorcalciumrohr angesetzt und gleich-
›rennungsrohr stärker erhitzt.
:ht nötig, vor dem Anbringen des Kaliapparates einen kohlen-
ftstrom durch den Apparat zu leiten, denn vorausgesetzt, dafs
haltige Luft enthielte, würde, da der Rauminhalt der Apparate
bis Chlorcalciumrohr — etwa 200 ccm beträgt, das Gewicht
xyds nur 0,00012—0,00013 ausmachen, eine Menge, die für
der Analyse belanglos ist.
ırchleiten eines langsamen Luftstromes, dessen Stärke mit Hilfe
ıahnes reguliert wird, kann nun mit der Oxydation begonnen
:h Klopfen an dem Lufteinleitungsrohre bewirkt man ein all-
ıabgleiten des Kaliumpyrochromats in das Kölbchen. Bei sehr
›aren Stoffen z. B. hydrierten Isochinolinderivaten, mufste wegen
Dxydierbarkeit der Substanz, wobei neben starker Erwärmung
ıuren Lösung häufig Nebelbildung zu beachten ist, anfangs durch
s Kölbchens in ein Becherglas mit kaltem Wasser gekühlt
übrigen thut man gut, das allmähliche Zufügen des Kalium-
so zu regulieren, dafs nach etwa 5 Minuten $^1/_4$ bis $^1/_3$ der
›en eingeschüttet ist, nach welchem Zeitraume dann unter Selbst-
. Schäumen die Kohlendioxydentwickelung lebhaft zu werden be-
ıaufe der folgenden 10 Minuten wird der Rest des Bichromats
aahme eingeschüttet, dafs die Gasentwickelung im Kölbchen eine
afte und gleichmäfsige bleibt. Läfst dieselbe nunmehr nach, so
ısenbrenner mit Schornstein und möglichst kleiner etwa 1 cm
ınder Flamme unter das Kölbchen gestellt. Schon bei der Ein-
s Kölbchens in die Klammer hat man dafür Sorge getragen, dafs
es Kölbchens von der Brenneröffnung etwa 10 cm entfernt ist.
wird in dem Mafse, wie die Gasentwickelung nachläfst, allmählich
Man erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit im Kölbchen grün ge-
nd ein hellgrüner, schlammiger Niederschlag von Chromikalium-
›zuscheiden beginnt. Wasser und etwaige übergerissene Schwefel-
. von der mit Schwefelsäure getränkten Glaswolle zurückgehalten.
wird jetzt entfernt, und noch etwa 10 Minuten lang ein leb-
rom durch den Apparat geleitet, dann wird der Kaliapparat ab-
Zur

Ausführung der Stickstoffbestimmung

ydationsrückstand in einen Destillationskolben gespült. Mitunter
Boden des Kölbchens eine geringe Menge des grünen Nieder-
fest, dafs sie durch Wasser nicht abgespült werden kann. Nach
n Ausziehen dieses Rückstandes mit heifsem Wasser kann man
ılles Ammonsulfat ausgewaschen zu haben. Durch Erhitzen mit
Alkali, Ausspülen mit Wasser und erneutes Erhitzen mit ver-
säure läfst sich das Gefäfs leicht reinigen. Man giefst nun noch
ser in den Destillationskolben, dafs der Inhalt desselben etwa

ak übergehen wird. Von ihm wurden jedoch reichlich 3 % Stick-
gefunden. Zuerst hatte er die Bestimmungen nach der DUMAS-
ausgeführt, wobei er aber ebenfalls immer zu wenig Stickstoff
Dieses mochte daran liegen, daſs die beim Verbrennen mit
ırückbleibende Kohle Stickstoff zurückhielt, denn auch bei der
yse der Substanz im Sauerstoffstrom war es sehr schwer ge-
tzten Partikelchen graphitartig abgeschiedener Kohle zu ver-
die Methode von WILL und VARRENTRAPP[1] lieferte ihm ein
hnung übereinstimmendes Resultat.

ıs und PLANTAMOUR[2] teilten im Jahre 1841 mit, daſs es möglich
Gesamtstickstoff stickstoffhaltiger Körper beim Glühen mit Al-
moniak überzuführen und so zu bestimmen. Kurz darauf ver-
ereits WILL und VARRENTRAPP ihre auf der gleichen Voraus-
rte Methode, bei der ihnen der Natronkalk als fixes Alkali

ıse Methode ist, das sei von vornherein bemerkt, für Nitrokörper

stellung des Natronkalks trägt man 2 Teile Ätzkalk in eine
1 Teil Ätznatron in Wasser ein, dampft ab und glüht den
hwach. Das feingepulverte Analysenmaterial wird mit etwa dem

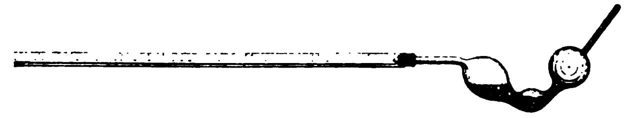


Fig. 127. Stickstoffbestimmung nach WILL-VARRENTRAPP.

Gewicht an Natronkalk gemischt, und in ein ca. 30 cm langes,
eite zu einer Spitze ausgezogenes Verbrennungsrohr gebracht,
Rohr weiter mit Natronkalk gefüllt wird. An das offene Ende
n eine Vorlage von der abgebildeten Form, in die man ver-
säure gegeben hat. Das Rohr wird sodann rückwärtsschreitend
ungsofen erhitzt. Um den zum Schluſs noch im Rohr vorhandenen
nmoniaks in die Vorlage zu bringen, verbindet man letztere mit
schwach saugenden Luftpumpe und bricht die Spitze des Ver-
ıres ab. Das in die Vorlage übergegangene Ammoniak bestimmte
meist als Platinsalmiak. Bequemer wird es aber sein, den Inhalt
nach Zugabe von Natronlauge und Zinkstaub zu destillieren, und
oniakgehalt maſsanalytisch festzustellen.

larf die Verbrennung nicht rasch erfolgen lassen. Höchstens
ıoll in der Sekunde die Vorlage passieren. Sollte die vorgelegte
oder gelblich werden, so ist die Bestimmung als miſslungen an-
uch soll man nicht mehr als 0,5 g, und bei stickstoffreichen Sub-
0,3 g Substanz zur Analyse verwenden.

39. 257.
Ch. 1. 23. 23.

ıweis von Schwefel verfährt man am besten nach der Methode hr zufolge erhitzt man die zu untersuchende Verbindung im ait Natrium, löst die Schmelze in Wasser und setzt Nitro-ßsung zu, worauf eine eintretende blauviolette Färbung die An-Schwefel feststellt.

rski[2] konstatierte die Abwesenheit von Schwefel folgender Art n: 2 g davon wurden in konzentrierter kochender Kalilauge die erkaltete Lösung Chlor im Überschufs eingeleitet. Nach en mit Salzsäure ward gekocht, bis sich kein Chlor mehr ent-lie heifse Flüssigkeit mit Chlorbariumlösung versetzt. Als sich Stunden keine Spur einer Trübung zeigte, war die Abwesenheit rwiesen.

Ergebnissen dieser beiden Methoden ist also nicht zu ersehen, n der Schwefel in der zu analysierenden Verbindung vorhanden L läfst sich aber dieses mit Hilfe folgender Lösung feststellen. ıischt 1 Teil Wasser mit 2 Teilen reinem Glycerin in einer rhitzt zum Sieden und setzt frisch bereitetes Kalkhydrat in ı so lange zu, bis die Flüssigkeit vollständig damit gesättigt giebt man weiter frisch bereitetes Bleioxydhydrat oder auch Jberschufs zu und läfst einige Minuten schwach aufkochen. 'lüssigkeit giefst man vom Bodensatz ab und bewahrt sie vor schützt auf. Werden mit ihr Substanzen erhitzt, welche den ıoxydierten Zustande enthalten, wie Haare, Taurin u. s. w., so ese Verbindungen durch ausgeschiedenes Schwefelblei sofort lt der Körper aber den Schwefel in oxydierter Form, so tritt ›ung nicht ein.

B. Quantitativ.

ändige Zerstörung der organischen Substanz, die für die quanti-ung der Metalloide unerläfslich ist, nimmt man nach der von ılenen Methode mittels Salpetersäure im Einschlufsrohr vor, ıeidet diese nicht gerade bequeme Zugabe und bedient sich des ‹yds in der von Edinger angegebenen Art. Weitere Methoden, ‹eines Einschlufsrohres bedürfen, aber nur für die Halogene en Schwefel in Betracht kommen, werden sich anreihen.

a) Salpetersäureverfahren.

im Jahre 1895 bekannt gegebenen Untersuchungen Küsters[3] rius[4] angegebene Methode zur Bestimmung der Halogene in bstanzen die empfehlenswerteste, indem sie bei richtiger Hand-ngte Zuverlässigkeit mit ungewöhnlicher Genauigkeit der Re-et und doch nur sehr geringe Anforderungen an die Zeit des enenden Chemikers stellt. Nach seiner Erfahrung führt man gen am besten unter folgenden Bedingungen aus.

33. 442. — [2] *Z.* 6. 331. — [3] *Ann.* 285. 340. — [4] *Ann.* 116. 1.

Die anzuwendende Röhre sei ein Einschlufsrohr aus Jenenser Glas. Weniger empfehlenswert sind Verbrennungsröhren, ganz zu verwerfen sind Röhren aus leicht schmelzbarem Glase. Das Rohr sei 2 mm stark im Glase, die lichte Weite betrage etwa 12 mm und die anfängliche Länge etwa 50 cm. Eine solche Röhre verkürzt sich bei jedesmaligem Gebrauch, wenn man bei der Bildung der Kapillare und beim Öffnen der Röhre sparsam mit dem Glas umgeht, um höchstens 3 cm, sie kann also 10 Mal und öfter benutzt werden, ehe ihre Länge auf das kleinste noch volle Sicherheit gewährleistende Mafs von 20 cm zurückgegangen ist, jedoch nur Jenenser Einschmelzglas verträgt diese häufige Benutzung, indem gewöhnliche Verbrennungsröhren schon nach mehrmaligem Gebrauch unzuverlässig werden, wohl infolge einer Veränderung der Glasstruktur, die sich deutlich beim Zuschmelzen der Röhren zu erkennen giebt.

Die Röhre wird beschickt mit überschüssigem Silbernitrat in ganzen Stücken, Pulverisieren ist zwecklos, wovon etwa 0,5 g in den meisten Fällen genügen werden, und 16—20 Tropfen Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5. Diese Säuremenge genügt in jedem Falle und jeder Tropfen mehr ist vom Übel, da hierdurch nur die Gefahr des Springens der Röhren vergröfsert wird. Man läfst die Säure frei in das senkrecht gehaltene Rohr eintropfen, da es ganz unschädlich ist, wenn einige Tropfen an der Innenwand des Rohres entlang laufen.

Nachdem die Röhre mit Silbernitrat und Salpetersäure beschickt ist, wird die Substanz in einer Menge von 0,1—0,2 g in einem einseitig zugeschmolzenen Röhrchen von etwa 0,5 mm Wandstärke, 9 mm lichter Weite und 2,5 cm Länge eingeführt, worauf das Schliefsen des Rohres unter Anbringung einer nicht zu kurzen dickwandigen Kapillare erfolgt. Die Röhre wird in einen Bogen Filtrierpapier gewickelt und in einem Explosionsofen, dessen Eisenröhren nicht ganz horizontal angebracht sind, so eingeführt, dafs die Kapillare an das höhere Ende zu liegen kommt. Bei Papierumhüllung springen erfahrungsgemäfs weniger Röhren als bei direkter Berührung des Glases mit dem Eisen. Jetzt wird der Ofen 2 Stunden auf 320—340° erhitzt, die Zeit des Anheizens nicht mitgerechnet. Die Temperatur allmählich auf ihren Höhepunkt zu steigern ist ganz unnötig, man läfst vielmehr von vornherein die Flammen so grofs brennen als erforderlich ist, um die Temperatur von 320—340° zu erreichen. Dabei mufs die Temperatur mit einem Thermometer gemessen werden, das über dem Quecksilber Stickstoff (siehe Seite 25) enthält, da gewöhnliche Thermometer von 290° an die wahre Temperatur nicht mehr anzeigen können, indem hier das Quecksilber ins Sieden gerät, so dafs der Faden plötzlich in die Höhe schnellt. Hat man 2 Stunden auf die angegebene Temperatur erhitzt, so ist die Zersetzung mit sehr seltenen Ausnahmen vorüber. Er stellte eine solche allein beim Hexachlorbenzol C_6Cl_6 fest, das erst nach 19stündigem Erhitzen auf 400° die richtigen Zahlen gab.

Eine ganz unnötige Komplikation des Verfahrens würde sein, die Röhren erst längere Zeit auf niedrigerer Temperatur zu halten, sie dann zu öffnen, um den Druck herauszulassen, wieder zuzuschmelzen und nun erst zur Beendigung der Umsetzung auf hohe Temperaturen zu gehen. Wenn man sich nämlich bei Abmessung der Säure und der Substanz in den angegebenen Grenzen gehalten hat, gehört das Platzen einer Röhre zu den grofsen Selten-

schmelzrohr ist während aller Operationen, in einer solchen dafs das Ende der Kapillare sich höher befindet als das ınn können sich nur an letzterem Silberverbindungen vorem Erkalten und Öffnen des Rohres spült man den Inhalt nschale, indem man etwaige hartnäckig in der Röhre fest- ı mit etwas Ammoniak herauslöst und dazu einige Zeit auf digeriert. Darauf entfernt man das Substanzröhrchen und der Schale durch einen Porzellantiegel mit Sieb nach Gooch, ige Male mit heifsem Wasser nach, saugt möglichst trocken 'iegel $1^1/_2$ Stunden lang in einen angeheizten mit Xylol be- Rschen Tiegeltrockner (siehe Seite 204), nach welcher Zeit so ige Trockenheit erreicht ist, dafs nochmaliges Trocknen und sig erscheint.

des Goochschen Tiegels[1] lassen wir hier die Angaben von eine Form weicht nur wenig von der der gewöhnlichen Tiegel ab. n flachen, eng durchlöcherten Boden, auf welchen eine herausnehm- pafst. Man hat ihn aus Platin und Porzellan. Zur Schonung der mpfiehlt es sich, sie nicht auf freier Flamme, sondern auf Asbest- ı. Um den Tiegel zum Filtrieren vorzubereiten, mufs man auf seinen r von präpariertem Asbest bringen (siehe Seite 101). Dies geschieht fs man den Tiegel mittels Kautschukschlauches in einem Glastrichter t einer Saugflasche in Verbindung steht. Der Asbest wird in einem el Wasser zu einem ganz dünnen Brei angeschüttelt, der nach dem r Pumpe in dünnem Strahle in den Tiegel ge- Nach dem Ablaufen des Wassers bedeckt den anschliefsende gleichmäfsige Asbestlage, welche ufs, dafs, wenn man den Tiegelboden gegen das Löcher nicht mehr durchscheinen. Nun legt man den Tiegel, und giefst noch etwas Wasser durch zwar am besten aus einem Kölbchen und nicht asche, weil dadurch nur ein stofsweises Eingiefsen ein unnötiges Aufrühren des Asbests zur Folge sser vollkommen klar abläuft. Schliefslich erhitzt bis zum beginnenden Glühen und wägt. Soll so verbindet man den Tiegel wieder mit Trichter welch letztere in Thätigkeit gesetzt werden mufs. üssigkeit in den Tiegel giefst. Die betreffenden rden durch Dekantieren möglichst ausgewaschen. ın es die Beschaffenheit der betreffenden Ver- t, sehr grofse Mengen Wasser anwenden, da rdentlich schnell und doch klar durch das Filter lufs giebt man den Niederschlag selbst in den ı nun bei jeder beliebigen Temperatur trocknen. Asbest ist auch utes Filtermaterial, weil er durchaus nicht hygroskopisch ist, und ein netes Filter gerade so viel wiegt wie ein zum Glühen erhitztes, und nnendes Papier mit dem Niederschlag in Berührung kommt, eignet sche Tiegel besonders gut für Halogensilber. Um bei etwaigem ndere Niederschläge die direkte Einwirkung der Flammengase auf fsen, sei bemerkt, dafs man den Tiegel in einen zweiten gröfseren oden stellt. Noch bequemer ist freilich hierzu ein Platinteller mit

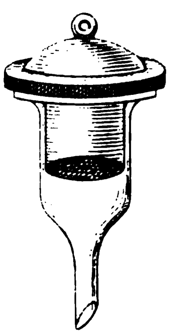


Fig. 128. Tiegel nach Gooch, montiert.

ch bei dieser Analyse Bromsilber oder gar Jodsilber vor, dann Entfernung des überschüssigen Silbernitrats sehr energisch mit

[.] 181. — [2] *Z. A.* 31. 541.

heifsem Wasser unter Dekantieren behandelt werden, da hier bekanntlich schwierig zerfallende Doppelverbindungen entstanden sein können. Auf diese Weise von geübter Hand durchgeführte Halogenbestimmungen ergeben nach KÜSTER im Durchschnitt Resultate, dafs man hier ausnahmsweise einmal berechtigt ist, das Ergebnis einer einmaligen Bestimmung mit zwei Dezimalstellen anzuführen, indem die erste Dezimalstelle meist noch zuverlässig ist. Liegt aber ein Gemisch von Chlor- und Brom- oder auch Jodsilber vor, so wird man nach der Schmelzmethode von JANNASCH und KÖLITZ verfahren, die wir Seite 1228 finden.

Nun hat man den Schlufs des Verfahrens dadurch abzukürzen versucht, dafs man gewogene Quantitäten Silbernitrat anwandte, und die davon unverbrauchte Menge zurücktitrierte. Doch hat KÜSTER[1] gezeigt, dafs dabei die Resultate falsch, oft sogar sehr falsch ausfallen. Der Grund liegt darin, dafs nicht unbedeutende mit Temperatur und Zeit steigende Mengen von dem nicht in Halogensilber umgewandelten überschüssigen Silbernitrat durch die Glassubstanz aufgenommen werden, und so für die Titration verloren gehen.

Hat man Flüssigkeiten für die Halogenbestimmung in Kügelchen abgewogen, so müssen diese, welche schliefslich mit dem Halogensilber mitgewogen werden, ebenfalls aus schwer schmelzbarem Glase sein. Solche aus Natronglas geben nach TOLLENS[2] so viel Alkali während des Erhitzens an die Salpetersäure ab, dafs auch daraus ein beträchtlicher Fehler entsteht.

Sind schwefelhaltige Substanzen nach dieser Methode zerstört worden, so bestimmt man die Schwefelsäure in der erhaltenen Flüssigkeit in der üblichen Weise, giebt also die Chlorbariumlösung siedend heifs zur kochenden sauren Lösung, wobei das ausfallende Bariumsulfat die leicht filtrierbare Form annimmt. Doch ist bekanntlich das in Gegenwart von salpetersaurem Barium erhaltene Bariumsulfat nicht vollständig auswaschbar. Man thut also gut, die geringe Menge der vorhandenen Salpetersäure vor der Ausfällung des Bariumsulfats auf dem Wasserbade zu verjagen. Diese Unbequemlichkeit beim Auswaschen des Bariumsulfats fällt bei der folgenden Methode fort.

b) Natriumsuperoxydverfahren.

EDINGER[3] empfand nämlich gerade während seiner Untersuchungen über schwefelhaltige Amine bei der Analyse der entstehenden Basen und ihrer Platinsalze als grofses Hindernis, dafs das beim Glühen der schwefelhaltigen Substanz mit Soda und Salpeter restierende Bariumsulfat und ebenso dasjenige schwefelsaure Barium, welches nach der CARIUSschen Methode mit Salpetersäure gewonnen wurde, durch Bariumnitrat verunreinigt war und von dieser Beimengung erst gereinigt werden mufste. Mit Hilfe von Natriumsuperoxyd gelang es ihm aber, dieses Hindernis zu beseitigen und für in Gegenwart von Alkali nicht flüchtige organische Schwefelverbindungen die Bestimmung des Schwefels mit Soda und Salpeter im Tiegel bezw. mit Salpetersäure im Rohr durch die neue Methode zu ersetzen, die in wässeriger Lösung zu arbeiten gestattet. Das Gleiche gilt auch von in alka-

[1] *Ann.* 285. 346. — [2] *Ann.* 159. 95. — [3] *Z. A.* 34. 362.

icht flüchtigen Chlorverbindungen. Er stellte fest, dafs
n man in ihnen z. B. Sulfonsäure oder Chloranilsäure mit
—4 prozentigen Lösung von Natriumsuperoxyd in der gleich
Weise behandelt, nicht merklich leiden, die analytischen
zügliche sind. Auch läfst sich nach ihm auf diesem Wege
h sichere gleichzeitige Bestimmung von Platin und
ine Methode, die die von WALLACH (siehe Seite 482) viel-
ihre Einfachheit übertrifft.
uperoxyd im trockenen Zustande viel zu heftig wirkt, wurde
Lösung angewandt. So wurde benzolsulfosaures Natrium mit
nzentrierten Lösung von Natriumsuperoxyd eingeengt. Nach-
sgemenge eine ölartige Konsistenz angenommen hatte, ward
iner ganz kleinen Flamme weiter erhitzt, wobei zwar hier
Feuererscheinung, aber keinerlei Explosion noch Spritzen ein-
asse an sich schwarz zu färben, so bringt man noch einige
uperoxydlösung in die Schale und zum Schlufs diese selbst
Becherglase befindliche möglichst konzentrierte Lösung von
, in der man sie auf dem Wasserbade auskocht. Säuert
ı etwa 15 Minuten langem Kochen klare Lösung mit Salz-
; die Ausfällung des Bariumsulfats zu vorzüglich stimmenden

tigen Bestimmung von Chlor und Platin trägt man die ge-
in eine möglichst konzentrierte Lösung von Natriumsuper-
auf dem Wasserbade zur Trockne, fügt nochmals etwas kon-
ısuperoxydlösung zu, glüht schwach und kocht die ganze
Becherglase mit Natriumsuperoxydlösung aus, säuert mit
und filtriert vom ausgeschiedenen Platin ab. Man thut gut,
es getrockneten Platins samt Filter in der Platinschale vor-
die Zersetzung stattfand, da Spuren von Platin stets fest an
. Im Filtrat fällt man das Halogen mit Silbernitrat.

kverfahren zur Bestimmung der Halogene.

tiven Bestimmung von Chlor, Brom und Jod, und zugleich,
n Trennung der Halogene im zu untersuchenden Material
JANNASCH und KÖLITZ[1] die Substanz entweder nach CARIUS
t durch Zerstören mit Ätzkalk auf.
che Methode soll nach ihnen, besonders wenn nur wenig
wegen der leichten Möglichkeit des Springens der Einschlufs-
der langen Erhitzungsdauer nicht so rasch und sicher aus-
die Zersetzung im Kalkrohr. Doch wird diese Anschauung
ı dem CARIUSschen Verfahren von KÜSTER gegebenen und
hriebenen Ausführungsweise nicht mehr ganz zutreffen.
ch CARIUS auf, so wird auch nach ihnen das gebildete
filtriert, aber hierauf, wenn es sich um die Bestimmung
e nebeneinander handelt, das noch nasse Filter nebst Nieder-

[1] norg. Chem. 15. 68.

schlag mit Ätznatron im Silbertiegel verschmolzen. Die weitere Behandlung der Schmelze ist dann selbstverständlich ebenso wie bei der sich hier anschliefsenden Kalkmethode, der sie in ihrer kaum 2 Jahre alten Veröffentlichung folgende Gestaltung gegeben haben.

Zur Ausführung derselben werden ca. 50 cm lange Kaliglasröhren von 4 mm lichter Weite benutzt und folgendermafsen beschickt. Die Röhre wird zunächst mittels des Einfülltrichters 3—4 cm hoch mit Ätzkalk gefüllt, alsdann giebt man quantitativ die in einem hochwandigen Porzellanmörser innig mit Ätzkalk lose zusammengeriebene gewogene Substanz hinzu, spült Mörser, Trichter und Rohr mehrmals mit feingeriebenem Ätzkalk nach und füllt zum Schlufs ca. 47 cm der Röhre damit auf. Als Abschlufs benutzt man einen 2 cm langen, lockeren und in entsprechendem Abstande aufgesetzten Asbestpropfen, um einen durch das ganze Rohr reichenden ja nicht zu engen Gang klopfen zu können. Ist alles in dieser Weise vorbereitet, so kommt das Rohr in den Verbrennungsofen. Die Zerstörung der Substanz hat sehr allmählich und vorsichtig zu erfolgen und nimmt etwa eine Stunde in Anspruch. Die vorderen 10—15 cm Kalk dürfen nicht durch abgeschiedene Kohlenteilchen irgendwie geschwärzt sein.

Nachdem die Röhre wieder abgekühlt ist, giebt man das Reaktionsgemisch in einen zu einem Drittel mit Wasser gefüllten mit eingeschliffenem Stopfen verschliefsbaren Literkolben. Hierauf spült man die Röhre zunächst nur mit Wasser und erst am Schlufs mit verdünnter Salpetersäure quantitativ nach. Unter stetem Umschütteln und jedesmaliger guter Kühlung giebt man endlich portionenweise so lange starke Salpetersäure hinzu, bis nur noch ein kleiner Rest von ungelöstem Kalk übrigbleibt, und filtriert von diesem und der ausgeschiedenen Kohle ab.

Ätzkalk und Kohlenrückstand werden mit heifsem Wasser gut ausgewaschen, und man achte besonders darauf, dafs die Flüssigkeit vor dem Abfiltrieren beim Stehenlassen absolut farblos erscheint, und die Kolbenluft nicht mehr nach Jod riecht. Durch einen allmählich erfolgenden Zusatz der Säure, stetiges Verschlossenhalten des Kolbens und hinreichend langes Umschütteln ist jeder Verlust auch nur von Spuren Jod leicht und völlig zu vermeiden. Das Filterpapier selbst darf beim Abfiltrieren keinen bläulichen Ton annehmen, weil dieses auf vorhandene Spuren von freiem Jod hindeutet. Hat man etwas zu viel Salpetersäure hinzugefügt, so läfst sich dieser Fehler wieder ausgleichen durch erneute Zugaben von überschüssigem Ätzkalk bis zur Farb- und Geruchlosigkeit, wobei fleifsig umzuschütteln ist. In dem erhaltenen Filtrat werden jetzt die Halogene mit einer Mischung von gleichen Mengen konzentrierter Salpetersäure und 10prozentiger Silbernitratlösung ausgefällt, etwa eine Stunde auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren und bis zum völligen Zusammenballen des Halogensilbers erwärmt und abfiltriert.

Sind im Analysenmaterial mehrere Halogene vorhanden gewesen, so giebt man das auf einem kleinen Filterchen gesammelte und ausgewaschene Halogensilber samt Papier noch nafs in einen Silbertiegel und schmilzt es darin mit 5—6 g chemisch reinem Ätznatron bis zum ruhigen klaren Flufs zusammen, wobei die organische Substanz völlig mit verbrannt wird. Ist der Tiegel wieder erkaltet, so nimmt man die Schmelze mit Wasser, am besten unter Erwärmen im Wasserbade, auf und führt nun die quantitative Trennung

ach der Methode aus, wie sie von JANNASCH und KÖLITZ[1]
ıben worden ist. Ehe sie den Gedanken hatten, das Papier-
in der Natronschmelze zu verbrennen, was wider Erwarten
xtrahierten sie das vom Chlorbromsilbergemisch möglichst
nit warmem Ammoniak und trockneten diese Auflösung im
st ein. War gleichzeitig auch Jodsilber da, so mufste natür-
ımoniak behandelte Filter verascht und der Rückstand in reines
ververwandelt, und zwecks späterer Hinzurechnung für sich ge-

lieser Arbeitsweise restierende Ätzkalk hat sich ihnen stets
enfrei erwiesen, gleichgiltig ob derselbe ungelöst zurückblieb,
s stark salpetersauren Flüssigkeit wieder im Überschufs zu-
war.

ell jodhaltiges Analysenmaterial anbetrifft, so sei hier noch be-
hingewiesen, dafs es beim Erhitzen mit Kalk zur Entstehung
Calcium Veranlassung giebt, das schlecht weiter zu verarbeiten
ird man daher lieber das Erhitzen mit Kalk vermeiden. Wie
titative Bestimmung und auch die von Chlor und Brom mittels
ührt, soll sich deshalb hier anschliefsen.

noxydverfahren zur Bestimmung der Halogene.

ı nämlich, worauf KOPP[2] zuerst ernstlich hingewiesen hat, die
durch Glühen mit Eisenoxyd bestimmen. KLOBUKOWSKI,[3] der
ısarbeitung der Methode verdient gemacht hat, hat ihr folgende
Ein schwer schmelzbares Rohr von 60 cm Länge und 5 bis
Weite wird einseitig zugeschmolzen. Die zu analysierende
mit reinem Eisenoxyd, welches man durch Glühen von reinem
der Luft erhält, in einem Porzellanmörser gemischt, und das
s eines kleinen Trichters in die Röhre gebracht, so dafs die
das zum Nachspülen verwendete Eisenoxyd eine Länge von
nimmt. Darauf schiebt man aus ziemlich dünnem Klavierdraht
enrollen hinein, welche ebenfalls eine Länge von 20—25 cm
llt schliefslich den übrigen Raum der Röhre mit entwässertem
at. Man läfst später fast den ganzen mit Soda gefüllten Teil
dem Verbrennungsofen herausragen. Zuerst bringt man die
um Glühen und erhitzt dann allmählich die hinteren Partieen
Nachdem auch dieser Teil 5—10 Minuten in Glut gewesen
rsetzung vollendet. Sobald die Röhre genügend erkaltet ist,
ı aus dem Ofen, wischt sie schnell äufserlich (vielleicht mit
ab, verschliefst sie mit einem Finger und taucht ihr zu-
Ende in ein hohes zu einem Fünftel mit kaltem Wasser ge-
las ein. Bei der nötigen Vorsicht zerspringt die Röhre zu
dafs Wasser umherspritzt, während das Eisenoxyd mit den
l in das Wasser fällt. Aus dem nicht zersprungenen kalten

f. anorg. Chem. 15. 66. — [2] B. 8. 770. — [3] B. 10. 290.

Teil spült man die Soda mit Wasser hinunter. Schliefslich soll das Volumen der Flüssigkeit 100—150 ccm betragen. Sie kommt 30—40 Minuten in ein kochendes Wasserbad und wird filtriert. Im Filtrat bestimmt man sodann das Natriumchlorid, -bromid oder -jodid mit Silbernitrat. Die angegebenen Analysenzahlen sind sehr befriedigende. Die Eisenrollen darf man nicht fortlassen, wie sich KLOBUKOWSKI durch besondere Versuche überzeugte. TOLLENS und WIGAND[1] haben 14 Jahre später die Methode mit bestem Erfolge zur Bestimmung des Jods im Dijodhydrin des Pentaerythrits $C_5H_8(OH)_2J_2$ verwendet, nachdem sie mit dem CARIUSschen Verfahren wechselnde meist zu hohe Resultate bekommen hatten.

e) Weitere Schwefelbestimmungsmethoden.

HENRIQUES[2] bestimmt den Schwefel in Substanzen wie Kohle, Asphalt, Nahrungsmittel, aber auch in den Thioderivaten des β-Naphtols[3] nach folgender Methode, die wohl für leichtflüchtige und schwefelarme Substanzen wie Erdöle etwas modifiziert werden müfste.

In ein äufserlich unglasiertes Porzellanschälchen von 6 cm Durchmesser und 30 ccm Inhalt, welches etwa 10 ccm reine konzentrierte Salpetersäure enthält und mit einem Uhrglase bedeckt ist, giebt man auf dem Wasserbade 1 g der feinverteilten Substanz so allmählich, dafs keine zu stürmische Reaktion eintritt. Ist diese vorüber, so erwärmt man noch einige Zeit, wischt das Uhrglas mit wenig Filtrierpapier, das man in die Schale giebt, ab, fügt noch 20 ccm Salpetersäure zu, und verjagt die Säure möglichst durch Abdampfen. Den Rückstand verrührt man mit einem Gemenge von Soda und Salpeter im Verhältnis von 5 zu 3, überschichtet hierauf mit letzterem, so dafs ca. 5 g von ihm zur Anwendung gelangen und erhitzt nun zur Vertreibung der Kohlensäure zunächst auf dem Wasserbade, worauf man die Temperatur mit einer Bunsenflamme sehr vorsichtig steigert. Während dieser Operation mufs das Schmelzschälchen gut bedeckt sein, am besten mit einer zweiten Porzellanschale, mit der Hohlseite nach unten. Sollte Verpuffung eintreten, so bleiben weggeschleuderte Teile in der Deckschale, und können nachträglich in dieser mit Sodasalpeter geschmolzen werden. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in heifsem Wasser, und fällt die Schwefelsäure im Filtrat in üblicher Weise.

GABRIEL[4] mufste für die Schwefelbestimmung im μ-Methylmerkapto-c-thiazolin $\begin{matrix} CH_2—S \\ | \\ CH_2—N \end{matrix}\!\!>\!C.S.CH_3$, welches 48,12 % Schwefel enthält, so verfahren, dafs er die Substanz mit rauchender Salpetersäure 3 Stunden auf 200° erhitzte, die erhaltene Flüssigkeit eindampfte, mit Pottasche absättigte, eindunstete und mit Soda und Kaliumchlorat verschmolz. Unterliefs er das Verschmelzen, so war nur etwa die Hälfte des Schwefels, nämlich 25,04 %, in Schwefelsäure verwandelt, die andere Hälfte offenbar in die sehr beständige Methansulfosäure übergegangen. In ähnlicher Art ist dieses Verfahren übrigens bereits vor langer Zeit von ARENDT[5] für die Bestimmung des Schwefel-

[1] *Ann.* 265. 330 (1891). — [2] *Z. A.* 40. 48. — [3] *B.* 27. 2993.
[4] *B.* 22. 1154. — [5] *Wachstum der Haferpflanze.* Leipzig 1857. Seite 28.

:hten organischen Substanzen beschrieben und empfohlen

lgehalt nichtflüchtiger Verbindungen kann man natürlich
ihmelzen mit Kaliumchlorat, oder Salpeter und Kalium-
ifelsaures Salz überführen und in dieser Form alsdann be-

GER[1] führt bei den meisten, aber nicht bei allen, weniger
lhaltigen Verbindungen auch folgende Methode zum Ziel,
:h wie das Natriumsuperoxydverfahren des nassen Weges

ne Verbindung wird mit $1\frac{1}{2}$—2 g Kaliumpermanganat und
ıhydroxyd in einen Kolben von $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt gebracht, der
ler trägt. Durch seine obere Mündung werden 25—30 ccm
und hierauf wird er 2—3 Stunden erhitzt. Nach dem Er-
:keit, die am Ende der Operation schwach rot gefärbt sein
ıd nach konzentrierte Salzsäure durch den Kühler gegossen
:r Gasentwickelung so lange weiter erwärmt, bis die Flüssig-
. Man spült nun den Inhalt des Kolbens in ein Becher-
Schwefelsäure mit siedender Chlorbariumlösung.
ch der Schwefel vieler Substanzen so oxydieren, dafs man
st, und in kleinen Mengen Permanganat zugiebt, bis die
ıtiv geworden ist.

Veraschen organisierter Stoffe.

ın der geringen Menge von Salzen mit anorganischer feuer-
wie sie zur quantitativen Analyse dieser Salze nötig ist,
hne viele Mühe im Platin- oder Porzellantiegel erreichen,
› nötigen Angaben hierzu bei der Besprechung dieser Salze
Etwas anders liegt schon die Veraschung explosiver Salze.
eftigkeit der Reaktion durch Vermischen mit Sand zu
vor dem Veraschen in nichtexplosive Verbindungen über-
n, indem man sie nach dem Wägen vor dem Glühen mit
ıeralsäure oder Bromwasser u. s. w. im Tiegel abraucht.
e z. B. das explosive diazoäthansulfosaure Kalium durch
erdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade und konnte
stand wie gewöhnlich glühen.
ıwierigere Aufgabe ist die Bestimmung des Aschengehaltes
tiger Gemische. Fest steht, dafs man in vielen Fällen durch
n einer offenen Schale ihren Kohlenstoff nicht vollkommen
omit auf diesem Wege keine weifse Asche erzielen kann.
Alkalisalze umhüllen einzelne Kohleteilchen und schützen
er Verbrennung. Ebenso ist es nicht zu empfehlen, den
it Ammoniumnitrat (GORUP BESANEZ), mit Hilfe von Sauer-
schmelzen mit Soda und Salpeter (STAHEL) zu verbrennen,
.tel bringen anderweitige Gefahren (Spritzen) oder Unbequem-

— [1] *Ann.* 199. 303.

lichkeiten (die bedeutende Quantität Soda und Salpeter) mit sich, wenn man einigermaſsen groſse Mengen einzuäschern hat. Für eine genaue Bestimmung des Aschengehaltes ist eine Verbrennung mit Salpeter allein ebenfalls unbrauchbar. Durch Glühen, und besonders starkes Glühen, erhält man bei derartigen Zusätzen auch Verluste an Asche, denn Chloralkalien verflüchtigen sich dabei. Überdies erreicht man öfters selbst durch starkes und langes Glühen, so empfiehlt GRAANBOOM[1] 6 Stunden, kein völliges Weiſsbrennen.

Wir lassen hier jetzt zuerst RITTHAUSENS[2] Spezialmethode zur Aschebestimmung in Einweiſsstoffen folgen. Während die Kleberproteinstoffe sich auf gewöhnliche Weise veraschen lassen, ist das nämlich bei Pflanzencasein und ähnlichen Stoffen nicht möglich, weil bei ihrem Veraschen die mit anorganischen Bestandteilen umschmolzenen letzten Reste des Kohlenstoffs nicht verbrennen. Nachdem sich der Zusatz von Kupferoxyd und Eisenoxyd sehr wenig brauchbar erwiesen hatte, zumal es sehr schwer ist, den reduzierten Teil der Oxyde wieder zu oxydieren, erzielte er befriedigende Resultate bei Anwendung von phosphorsaurem Calcium, welches leicht völlig rein dargestellt und wasserfrei geglüht werden kann. Mit einer gewogenen Menge des frisch ausgeglühten Calciumsalzes wird ein bekanntes Gewicht des fein gepulverten Caseins im Platintiegel innig gemischt und danach längere Zeit erst sehr gelinde bis zur vollständigen Verkohlung der organischen Substanz erhitzt, alsdann bei mäſsiger Hitze geglüht, zuletzt mit lose aufgelegtem Deckel, bis die letzte Spur von Kohle verbrannt und der Rückstand völlig weiſs ist. Dieses läſst sich bei einiger Übung leicht entscheiden. Die Gewichtszunahme des Rückstandes von phosphorsaurem Calcium ergiebt die Menge der Phosphorsäure und der sonstigen Aschenbestandteile, da bei der Verbrennung weder Kohlensäure zurückbleibt, noch auch Phosphorsäure sich verflüchtigt, sondern letztere vollständig zurückgehalten wird. Man kann das phosphorsaure Calcium leicht völlig rein und frei von Kohlensäure erhalten, und dieselbe Menge läſst sich zu einer Reihe von Bestimmungen verwenden. Das Calciumphosphat wird vor jeder Bestimmung frisch ausgeglüht, um alle Feuchtigkeit zu entfernen, dann rasch gewogen, die fein gepulverte Substanz aufgeschüttet, ihr Gewicht bestimmt, und das Ganze mit einem Platinstäbchen gut gemischt. Die leicht vor sich gehende Verbrennung erfordert wenig Aufsicht.

BEMMELEN[3] hat dann eine ausführliche Methode angegeben, die recht umständlich und trotzdem nicht sehr zuverlässig ist. Die sehr schwierige Aufgabe des Veraschens organisierter Stoffe ist jedoch nunmehr unter Berücksichtigung der zahlreichen hierauf bezüglichen Vorschläge in der neuesten Zeit von WISLICENUS[4] ihrer wohl fast endgültigen Lösung zugeführt worden. Er greift dabei auf den Vorschlag von WACKENRODER,[5] die Substanz unter Zugabe von Calciumacetat einzuäschern, zurück. Essigsaures Calcium ist dem salpetersauren Calcium vorzuziehen, weil dessen Verwendung leicht Verpuffung und Materialverlust veranlaſst. Die Lösung des essigsauren Calciums muſs natürlich völlig frei

[1] *Dissertation.* Amsterdam 1881.
[2] *Die Eiweiſsstoffe der Getreidearten u. s. w.* Bonn 1872. Seite 239.
[3] *Z.* 7. 505. — [4] *Z. A.* 40. 441. — [5] *Ar.* 2. 58. 9.

in. SCHUTTLEWORTH[1] fällt deshalb aus einer Lösung von
äure zuerst das Eisen mit Chlorkalklauge, und dann durch
lsäure körniges Calciumoxalat, welches gut gewaschen, ge-
der Muffel geglüht wird. Darauf löst man den Kalk in
nnter Essigsäure und bestimmt nach Herstellung eines be-
ns den Kalkgehalt analytisch. Durch Verdünnen bringt man
inen Gehalt von ca. 0,2 g CaO in je 20 ccm. Dieser Zusatz
en Vorteil, dafs hernach die Asche völlig durch Salzsäure
, und dafs die Austreibung flüchtiger Metalloide durch Kiesel-
n Kohlereduktion vermieden wird. Dieses letztere wird sicher
rstens von vornherein basisches Material im Überschufs vor-
mit der Calciumacetatlösung gleichzeitig analysenreines Kalk-
lkmilch zugegeben wird, obgleich in einiger Zeit Absättigung
eintritt, und zweitens die Trockensubstanz vor dem Schwelen
äfsig durcktränkt ist.
itet verläuft die erste Phase der Veraschung, die Verkohlung
sig und völlig verlustlos. Die zweite Phase, die Verbrennung
t weit unangenehmere Schwierigkeiten, nämlich die völlige Be-
Kohle und die Vermeidung jeder Verflüchtigung von Aschen-
i Rotglut. Die vollkommene Verbrennung gelingt bei Pflanzen-
leicht. Man kann in scheinbar gut durchgebrannter Asche
roskop häufig noch Kohlepartikeln erkennen, auch wenn man
ch vorsichtiges Erhitzen vermieden hat. Mit dem Zusatz der
nannten Oxydationsmittel hat auch WISLICENUS keinen Er-
l aber mit dem von ihm zuerst für diesen Zweck verwendeten
oxyd.
t in vorzüglicher Reinheit im Handel. Zur Kontrollierung
zt man eine Probe mit reinem Platinmohr, wobei die ursprüng-
e schwach saure Reaktion verschwinden mufs. Nach dem
alzsäure und Zusatz von Bariumchlorid bekommt man dann
r sichtbare, also bedeutungslose Trübung. Man verwendet es
adurch wird seine lebhafte Zersetzung durch basische Aschen-
. Dieses reinlichste aller Oxydationsmittel reduziert gleich-
ische Superoxyde, überladet also die Asche nicht mit Sauer-
lmehr im günstigsten Sinne ausgleichend. Man verfährt am
man nach möglichst weitgehender Verbrennung der Kohle,
Spuren von Kohle enthaltende Asche mit etwas 3 prozentiger
uchtet, ein wenig damit quellen läfst, von neuem etwas von
ebt und auf dem Sandbade langsam eintrocknet. Bei dem nun
ten vorsichtigen Erhitzen verglimmen die letzten Aschen-
und gefahrlos, eventuell nach einer Wiederholung. Die Asche
etzt in einem gleichmäfsigen aufgelockerten Zustande. Vom
oxyd geht hierbei nur wenig wirkungslos verloren. Es dringt
bis zur eingeschlossenen Kohle, und der Sauerstoff scheint
nmen in lockerer Bindung in der Asche zu bleiben.

tungsvolle Fehler, dafs beim Veraschen Verflüchtigen und
elner Bestandteile durch andere eintritt, kann auch nach

ir *Landwirtschaft* 47. 183.

, versteift. Die äufsere Rille a versteift den Rand und bildet das
Schalenrand. Die zweite b nach unten gewölbt, trägt den Zylinder c
. umgelegtem Rand, welcher nahezu an die Schalenwand anschliefst
den ringförmigen Raum d bildet, in welchem die zuströmende
und vorgewärmt wird. Infolge dieser Anordnung strömt sie von
ie aus ruhig und gleichmäfsig auf das Material, wirbelt also die
fort. Dem Ausgangsschnabel der Schale entspricht eine Aus-
Deckel, und ist dadurch eine Öffnung gegeben, um der ein-
uft Sauerstoff beimischen zu können.
linder c ist locker durch ein Blech abgeschlossen. Dieses kann
ff h leicht durch eine Drehung eingesetzt und zur Reinigung
men werden. In dem dadurch gebildeten Raume e setzen
ssene Aschepartikel wieder ab. Die Verbrennungsgase entweichen
Röhrchen i, in welches ein Saugrohr aus Jenenser Glas dicht
geschoben wird, wozu das Ende ganz leicht konisch ausgezogen
Glasrohr trägt einen kleinen Kühler k und stellt die Verbindung
aschgefäfs w und durch dieses mit dem Saugapparat her. Das
len versehene Waschgefäfs eignet sich für die schnellziehenden
zerlegt sie auf das Beste und hält zerstäubte Flüssigkeitsteilchen
zurück. Man beschickt es zu einem Drittel mit Kalkmilch oder
schen bezw. Karbonatlösungen. Es wird in ein Gestell eingespannt,
n den Kühler beweglich läfst, um, an diesem anfassend, von Zeit
ı Deckel zum Beobachten und Umrühren der Asche von der
heben. Zum Wenden der Asche kann man durch den Schnabel
einen nach der Schalenwand gebogenen Platindraht einlegen.
rwendung der Lösung des essigsauren Calciums bei der Bereitung
gestaltet sich folgender Art. Z. B. werden 5—6 g gemahlenes
in der vorher gewogenen Platinschale mit 20 ccm der Lösung
ırem Calcium und genug destilliertem Wasser, um die ganze
ımäfsig zu befeuchten, gemischt und darauf in einem Wasserbade
uf andere Weise bis zum Trockenwerden des Inhalts erhitzt, wo-
hale stärker erhitzt wird, bis das Material in Asche verwandelt
ıren von Kohle, Kohlensäure und der Gehalt an CaO der hinzu-
ccm essigsaure Calciumlösung werden hernach von der so er-
hasche abgezogen, damit man das Gewicht der kohlefreien oder
rhält.
ıantität der Calciumacetatlösung, welche für ein bestimmtes Ge-
. einer Substanz nötig ist, wird durch Versuche festgestellt. Ein
schadet nichts. Z. B. fanden Tollens und Schuttleworth, dafs
3,1227 g Kleeheu nicht genügend waren, infolgedessen wurden
sten Probe von 3,8588 g 40 ccm zugesetzt, und diese erwiesen sich
end, um Schmelzen der Asche zu verhindern. Die Menge des
iumoxyds scheint hauptsächlich von der relativen in der Asche
Menge Kieselsäure und Alkali abzuhängen.
Dunkelrotglut wird im folgenden verstanden, dafs der ganze Boden
in der die Asche hergestellt wird, auf diese Weise erhitzt wird.
r Anwendung des Apparates verfährt man im allgemeinen am

ıl für Landwirtschaft 47. 183 (1899).

r gewöhnlichen Methode der Aschenbestimmung verflüchtigen sich
der weniger die Chloride.
ɘi der gewöhnlichen Methode der Veraschung nötige Zeit ist
; lang und ermüdend. Bei Benutzung der besprochenen Apparate
ıter Zusatz von Calciumacetatlösung kann dagegen eine Substanz
ıiger als 4 Stunden ohne Schmelzung und Verflüchtigung verwerden.

ım Schlufs noch eine zuverlässige Methode zur Bestimmung des
Lschen, wie sie namentlich bei Nahrungsmittelanalysen häufig
ist. Die Bestimmung des Eisengehalts in Pflanzen- und Tier-
ıämlich wegen der kleinen Mengen, um die es sich handelt, eine,
sich nach den für die Eisenbestimmung allgemein üblichen Me-
:et, sehr zeitraubende Arbeit. Es sind deshalb eine ganze Anzahl
nethoden vorgeschlagen worden. Doch hat Ripper[1] gezeigt, dafs
›cht unverlässig sind. So fand er in 100 ccm Apfelwein nach drei
thoden 0,0124 %, 0,0168 % und 0,0270 % Fe_2O_3, während die
chtsanalytische sowie seine sogleich zu beschreibende Methode überein-
,0206 % Fe_2O_3 ergaben. Sie ist von ihm ausführlich begründet,
t darin, dafs die vollständig weifs gebrannte Asche in dem Ver-
fäfs mit konzentrieter Salzsäure in der Wärme in Lösung gebracht, und
ine Porzellanschale mit wenig Wasser übergespült wird. Zu dieser
:den 3—4 ccm salpetersäurefreies Wasserstoffsuperoxyd gesetzt, wo-
m Wasserbade zur Trockne verdampft wird. Die erhaltene Krystall-
ɔhe alles Eisen als Eisenchlorid enthält, wird mit 0,3 ccm Salzsäure
% durchtränkt und in ein ca. 150 ccm fassendes Becherglas über-
Iehr als 20 ccm dürfen hierzu nicht gebraucht werden. In diese
rden 1—5 g festes Jodkalium eingebracht, das Bechergläschen wird
Uhrglase bedeckt, und auf einer Asbestplatte 5—10 Minuten auf
ɑt. Innerhalb dieser Zeit ist, wie er gezeigt hat, alles Eisenchlorid
Das ausgeschiedene Jod wird nach Zusatz von Stärkekleister und
:altem destilliertem Wasser mit $\frac{n}{100}$ unterschwefligsaurem Natrium
Zeiterfordernis 2 Stunden.

---

[1] Z. 1894. 184.

Register.

Die Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.

Abdampfen von Äther 10.
Abdichten von Hähnen 50.
Abpressen von Niederschlägen 103.
Absoluter Alkohol 110.
Absorptionsmittel für Äther 205.
Absorptionsflaschen für Halogenwasserstoff 311.
Absprengen von Glas 174.
Abtönen von Reaktionen 227. 613. 643. 964. 1040. 1164.
Abweichendes Verhalten von Chlor und Brom 324.
Aceton als Krystallisationsmittel 107.
— — Extraktionsmittel 144.
Acetylchlorid für Acylieren 233.
— — Chlorieren 349.
— — Kondensieren 586.
Acylieren, Wert des, im allgemeinen 221.
Aldehyde, Abscheiden der 792.
— und Ketone, Verhalten gegen Bisulfit 1122.
Aldehydgruppen, Festlegen von 218. 835.
Aldoxime 220.
Alkaloide, Ausschütteln der 13.
— Darstellen der 488.
Alkohol, absoluter 111.
— für Ausschütteln 14.
— — Lösen 105.
— Reinigen des 112.
Aluminiumamalgam 112.
Aluminiumchlorid als Bromüberträger 304.
— für Kondensieren 587.
— — Verseifen 1171.
Amidoguanidinabkömmlinge 254.
Amidosäuren, Abscheiden der 441.
Ammoniak in Einschlufsröhren 82.
Amylalkohol für Ausschütteln 6.
— — Krystallisieren 109.
—, Reinigen des 12. 980.
Amylnitrit für Diazotieren 513.
— — Oxydieren 799.
Anthracen, Reinigen des 125.
Arsensäure für Estergewinnung 569.
— — Oxydieren 800.
Asbestfilter 100.
Äther, absoluter 108.
— für Ausschütteln 6.
— — Krystallisieren 109.
Aussalzen 133.
Ausschütteln, Reagentien zum 6.
Auswaschen von Niederschlägen 102.
Autoklaven 84. 87.

Bariumhydroxyd für Kondensieren 609.
— — Verseifen 1157.
Barometer 168.
Benzalverbindungen 244.
Benzol für Ausschütteln 6.
— — Krystallisieren 115.
Benzoylchlorid, Beschaffenheit des 234.
Benzylidenverbindungen 246.
Beschlagen von Retorten 36.
Blausäure, Arbeiten mit 76.
Bleiacetat für Entfärben 91. 459.
Bleioxyd für Oxydieren 805.
— — Verseifen 1156.
Bleisuperoxyd für Oxydieren 807.
— — Elementaranalyse 1198.
Boraxlösung zum Vermeiden von starken freien Säuren 397. 495.
Braunstein für Chlorentwickeln 327.
— — Oxydieren 810.
Brom, Abwägen des 283.
— für Bromieren 285.
— — Oxydieren 822.
—, Reinigen des 282.
Bromwasserstoff für Bromieren 319.
— — Verseifen 1166. 1179.
Brucinsalze für Reindarstellungen 438.

Centrifugiren 9.
Chlor für Chlorieren 80. 329.
— — Oxydieren 828.
Chlorcalcium für Kondensieren 612.

rocknen 178. 211.
rieren 352.
schütteln 6.
n 116.
nüberträger 308.
ger 348.
n 697.
0.

6.
nung 149.
7.
olischer Kalilauge 943.
nalgam 947.
hlorid 588.
0
scher Silberlösung 927.

rat 456.
d 806.
stoff 281.
7.
säure 435.
kständen 418.
ff 412. 432.
099.
chlorit 356.
amlegierung 108.
ulfat 574.
l 1061.
r 360.
hlensäure 1212.
lgam 988.
rosulfit 1000.
ylat 145.
881.
l 479.
rz 881.
Rückständen 479.
e, wasserfrei 723.
7.
81.
Säure 1023.
rem Ammon 1113.
112.
rsäure 929.
rid 382.
er Säure 356.
1032.

Kondensieren 613.
ngen 448.
. 55. 58.
.
f. Reindarstellungen 247.
61.

argrupp
2. 1206.

Eisenchlorid als Bromüberträger 304.
— — Chlorüberträger 346.
— — Jodüberträger 405.
— für Kondensieren 619.
— — Oxydieren 839.
Eisenoxyd für Oxydieren 843.
— — Analyse 1229.
Eisessig für Acylieren 228.
— — Kondensieren 622.
— — Krystallisieren 117.
— — Verseifen 1170.
Entfärben von Flüssigkeiten 89.
Entwässern von Flüssigkeiten 210.
Essigester für Ausschütteln 6.
— — Lösen 105.
Essigsäureanhydrid für Acylieren 228.
— — Kondensieren 623.
Exsiccatoren 204.
Extraktionsapparate 14. 15.

Farbstofflösungen als Indikatoren 439.
Fäulniswirkung 278.
Festlegen von Atomkomplexen 218. 793.
Filtrieren 96.
Fleischbrei, Trocknen von 209.
Fraktionieren 21. 31. 60.
Fuchsin 800. 897. 903. 1095.

Gasdruckregulator 78.
GATTERMANNsche Reaktion 360.

Hahnfett 50.
Harn 8. 91. 94. 235.
Harze, Verschmelzen von 261.
Heber 95.
Heifsdampftrichter 99.
Heifsluftmotor 6.
Hydroxylgruppen, Festlegen der 218. 529.

Indigo 275. 276. 629. 900. 922. 925. 929. 1091. 1184.
Indoxylschwefelsaures Kalium 575.
Infusorienerde für Klären 93.
— — Reaktionsverstärken 584. 1079.

Jod als Bromüberträger 306.
— — Chlorüberträger 347.
Jodaustausch gegen Chlor und Brom 415.
Jod für Jodieren 389.
— — Oxydieren 844.
Jodwasserstoff für Jodieren 412. 418.
— — Reduzieren 966.
— — Verseifen 1167. 1180.
Jodwiedergewinnung 418.

Kaliumbisulfat für Trocknen 210.
— — Verestern 537.
— — Kondensieren 627.
— — Sulfonieren 1095.
Kaliumferricyanid für Oxydieren 846.
— — Fällungen 451.

Kaliumhydroxyd für Kalischmelzen 266.
— — Kondensieren 629.
— — Oxydieren 850.
— — Trocknen 210.
— — Verseifen 1158. 1178.
Kaliumkarbonat für Acylieren 222.
— — Kondensieren 632.
— — Trocknen 210.
Kaliumpolysulfat für Sulfonieren 1096.
Kaliumpyrosulfat für Esterifizieren 574.
— — Sulfonieren 1098.
Kaliumsalze, Reaktionsfähigkeit der 535. 539. 629.
Kalk für Analyse 1227.
— — Verseifen 1157.
Kältemischungen 104.
Kathodenlicht als Indikator 63.
Kautschukstopfen 55.
Ketoxime 220.
Kieselgur 93. 584. 1079.
Klären von Flüssigkeiten mit Lehm 94.
Kochen von Äther 16.
Kolieren 101.
Kolonnenaufsätze 28.
Krystallinfektion 129.
Krystallisieren nahestehender Derivate 181.
Kühler 20. 33. 35. 166.
Kupferoxyd für Elementaranalyse 1189.
— — Oxydieren 879.
Kupferpulver für Bromieren 309.
— — Chlorieren 360.
— — Jodieren 410.
Kupfersulfat für Trocknen 210. 1124.
— — Oxydieren 879.

Laktylieren 241.
Lösungsmittel 105. 135.
Lösungen von Alkalisalzen als Lösungsmittel 141.
Luftbäder 20.
Luftpumpen 48.

Magnesiummethylat 474.
Manometer 52.
Metallbäder 19.
Methylalkohol 110. 115. 145.
Methylgruppen, Einfluſs der 797. 1174.
Mischkrystalle 129.
Molekulargewichtsbestimmungen 147.

Nahestehende Derivate, Verwendung als Ausgangsmaterial 218. 316.
Naphtalin für Krystallisieren 117.
Natrium, Beseitigen von Resten 976.
— für Kondensieren 637.
— — Reduzieren 974.
— — Trocknen 210.
—, Nutzbarmachen von Resten 976.
Natriumamalgam für Kondensieren 639.
— für Reduzieren 988.
Natriumäthylat für Acylieren 226.
— — Kondensieren 643.
— — Verseifen 1164.
Natriumhydroxyd für Kondensieren 645.
— — Natronschmelzen 267.
— — Trocknen 210.
— — Verseifen 1158. 1178.
Natriummethylat für Kondensieren 655.
— — Reduzieren 1001.
Natriumpresse 975.
Natriumsuperoxyd für Oxydieren 895.
— — Analyse 1226.
Natriumzinn 201.
Natronkalk für Oxydieren 896.
— — Analyse 1192. 1221.
Nitriersäure 731. 909.
Nitrobenzol für Krystallisieren 117.
— — Oxydieren 897.
Nitrogruppen, Beweglichkeit von 1174.
— Einwirkung von Ammoniak 82.
— — — schwefliger Säure 1115.
Nutsche 98.

Ölbäder 19. 88.
Osmotischer Druck 148.
Oxalsäure für Kondensieren 656.
— — Reduzieren 1002.

Palladiumwasserstoff für Oxydieren 279.
— — Reduzieren 1003.
PERKINsche Synthese 640.
Phenylhydrazinderivate 254.
Phenylhydrazin für Reduzieren 1005.
Phosgen für Chlorieren 362.
— — Esterifizieren 538.
— — Kondensieren 613.
Phosphor für Bromieren 310.
— — Jodieren 405.
— — Reduzieren 1008.
Phosphoroxychlorid für Chlorieren 362.
— — Esterifizieren 533.
— — Kondensieren 662.
Phosphortrichlorid für Chlorieren 377.
— — Esterifizieren 537.
— — Kondensieren 664.
Phosphorpentachlorid für Chlorieren 347. 364.
— — Esterifizieren 536.
— — Kondensieren 662.
Phosphorpentaoxyd für Trocknen 210.
— — Kondensieren 662.
Pyridin für Acylieren 222.
— — Esterifizieren 525.
— — Kondensieren 664.
— — Krystallisieren 119.
Phenol für Ausschütteln 6.
— — Krystallisieren 118.

Quecksilberoxyd für Oxydieren 391. 903. 1215.

von Sauerstoff in Al-
›ngruppen 220.
en Halogene 429. 531.

Analysen 1223.
ı 539.
en 458.
4.
05.
70.
ür Diazotieren 500.
ı 756.
n 905.
men aus Reaktions-
581. 639. 664.
877.
n 539.
n 664.
167. 1180.

aktion 309. 358. 784.
n konzentrierter 722.

sche Reaktion 222. 235.
t von Gruppen 218. 793.
ı Nachbargruppen 370.

f für Ausschütteln 6.
ren 119.
Chlorüberträger 306.
tel 105. 520.
en 539.
en 677.
914. 1089.
1079.
10.
169. 1182.
1204.
für Esterifizieren 556.
isieren 120.
ren 1023.

— — — Sulfonieren 1107.
— — — Verseifen 1170.
Semikarbazone 250.
Semioxamazide 253.
Siedeverzug, Verhindern des 202.
SKRAUPsche Synthese 690.
Stofsen, Vermeiden des 56. 165.
Sublimationsapparate 198.
Sulfochloride direkt aus Kohlenwasserstoffen 385.
— Verhalten der 532.
Sulfosaure Salze als Fällungsmittel 515. 518.
Sulfuryloxychlorid für Chlorieren 383.
— — Sulfonieren 1001.

Thermometer 25.
Thioessigsäure für Acylieren 232.
Tierkohle für Entfärben 89.
— — Reaktionsverstärkung 1079.
Turbine 5.
Trockenapparate 204.
Trocknen 163. 210.

Überhitzer 37.
Überträger für Brom 303.
— — Chlor 344.
— — Jod 404.
— — Sauerstoff 881. 914.
Ungesättigte Verbindungen, Verhalten von 297. 356. 400.

Vakuumdestillation 59.
Vakuumkonzentration 208.
Vakuumexsiccatoren 206.

WOODsches Metall 19.

Zinkstaub für Kondensieren 709.
— — Reduzieren 1031.
— gegen Siedeverzug 1216.



